# Bestimmung des Bremsstrahlungsuntergrundes bei der Elektronenstrahlmikroanalyse über seine Ordnungszahlabhängigkeit

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Jürgen Böcker
aus Wuppertal

Göttingen 1976

# Bestimmung des Bremsstrahlungsuntergrundes bei der Elektronenstrahlmikroanalyse über seine Ordnungszahlabhängigkeit

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Jürgen Böcker
aus Wuppertal

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Prof. Dr. Th. Hehenkamp

Korreferent : Prof. Dr. P. Haasen

Tag der mündlichen Prüfung : 1. Juli 1976

Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| 1. | EINLEITUNG | 1 |
| 2. | PROBLEMBEARBEITUNG | 3 |
| 2.1. | Prinzip der Mikroanalyse | 3 |
| 2.2. | Einfluß der Bremsstrahlung auf die Analysengenauigkeit und Nachweisgrenze | 5 |
| | 2.2.1. Die Bremsstrahlungsfluoreszenzkorrektur | 5 |
| | 2.2.2. Der Bremsstrahlungsuntergrund | 6 |
| | 2.2.3. Die Nachweisgrenze | 7 |
| 2.3. | Experimentelle und theoretische Untersuchungen | 8 |
| 2.4. | Methoden der Untergrundermittlung bei der Mikroanalyse | 14 |
| | 2.4.1. Interpolation über die Wellenlänge | 14 |
| | 2.4.2. Berechnung über die Ordnungszahlabhängigkeit | 16 |
| 2.5. | Problemstellung | 17 |
| 3. | MESSUNG DER ORDNUNGSZAHLABHÄNGIGKEIT DES BREMSSTRAHLUNGSUNTERGRUNDES | 19 |
| 3.1. | Meßgerät | 19 |
| 3.2. | Meßfehler | 21 |
| | 3.2.1. Statistische Fehler | 21 |
| | 3.2.2. Zählverluste | 22 |
| | 3.2.3. Instabilität der Sonde | 24 |
| | 3.2.4. Streustrahlung | 24 |
| | 3.2.5. Charakteristische Strahlungsanteile | 28 |
| | 3.2.6. Sonstige Fehlermöglichkeiten | 28 |
| 3.3. | Messungen | 29 |
| | 3.3.1. Meßparameter | 29 |
| | 3.3.2. Meßreihen | 30 |
| | 3.3.3. Kontrollmessungen | 32 |

Seite


| | | |
|---|---|---|
| 4. | AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE | 33 |
| 4.1. | Glättung durch Absorptionskorrektur | 33 |
| 4.2. | Darstellung der Meßergebnisse | 35 |
| 4.3. | Analytische Auswertung | 40 |
| 5. | DISKUSSION | 45 |
| 5.1. | Untergrundbestimmung | 45 |
| | 5.1.1. Geräteunabhängigkeit | 45 |
| | 5.1.2. Erörterung der Z-Methode zur Untergrundbestimmung | 47 |
| | 5.1.3. Genauigkeit und Grenzen der Z-Methode | 48 |
| 5.2. | Konsequenzen für die Bremsstrahlungsfluoreszenzkorrektur | 52 |
| 5.3. | Vergleiche mit theoretischen Berechnungen | 54 |
| | 5.3.1. Das mittlere Ionisationspotential J(Z) | 55 |
| | 5.3.2. Numerische Auswertung von (5.10) | 58 |
| 6. | ZUSAMMENFASSUNG | 60 |
| 7. | ANHANG | 63 |
| 8. | LITERATURVERZEICHNIS | 68 |

# 1. EINLEITUNG

Die Elektronenstrahlmikroanalyse wird seit ihrer Entwicklung (Castaing und Guinier, 1949) mit wachsendem Erfolg auf den Gebieten der Metallurgie, Festkörperphysik, Mineralogie und Biologie angewandt. Sie gestattet eine zerstörungsfreie chemische Analyse im Mikrometerbereich fester Materialien und dünner Filme bis zu kleinsten Gehalten im ppm-Bereich oder der Größenordnung $10^{-15}$ g.

Man schießt hierzu Elektronen fein fokussiert auf eine Probe, die daraufhin Sekundärstrahlung verschiedener Art und Energie emittiert.

Für die chemische Analyse ist die charakteristische Röntgenstrahlung die wichtigste Strahlungsart, da ihre Energie (Moseley, 1913, 1914) eine Identifizierung der Atomsorten des Präparates gestattet.

Es hat seither eine große Zahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen über die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung gegeben. Von dieser Seite her ist die Analysengenauigkeit heute besser als 2% (relativ) (Reed, 1975).

Andererseits ist es aber häufig noch unmöglich, die charakteristische Röntgenintensität bestimmter Komponenten so genau zu messen.

In jedem Meßwert ist nämlich stets ein Bremsstrahlungsuntergrund enthalten, dessen genaue Berücksichtigung besonders bei kleinen Konzentrationen sehr wichtig ist (Kap.2.2).

Man kennt aber bisher die Bremsstrahlungsintensität in Abhängigkeit von den Meßparametern nur recht ungenau (Kap. 2.3). Die Methoden ihrer experimentellen Bestimmung während der Analyse sind daher nicht befriedigend (Kap. 2.4).

In der vorliegenden Arbeit wird die Röntgenbremsstrahlung in Abhängigkeit von verschiedenen Einflußgrößen, insbesondere von der Ordnungszahl Z, experimentell ermittelt und ein neuer analytischer Ausdruck abgeleitet (Kap. 4.3). Daraus ergibt sich ein verbessertes Verfahren zur Berücksichtigung des Bremsstrahlungsuntergrundes bei der quantitativen Mikroanalyse.

Schließlich können einige theoretische Ansätze zur Berechnung der Bremsstrahlungsanregung und Elektronenabbremsung in massiven Proben mit Hilfe der Messergebnisse diskutiert werden (5. Kap.).

## 2. PROBLEMERARBEITUNG

### 2.1. Prinzip der Mikroanalyse

Die aus der Probe emittierte Röntgenstrahlungsintensität I setzt sich aus der Bremsstrahlung und einzelnen überlagerten charakteristischen Linien $I_j$ zusammen :

$$I = \int_{o}^{\nu_o} I_\nu \, d_\nu + \sum_j I_j \qquad (2.1)$$

$I_\nu$ ist die spektrale Intensität des kontinuierlichen Röntgenspektrums, das sich bis zur Grenzfrequenz $\nu_o$ erstreckt:

$$h \nu_o = e V_o = E_o \qquad (2.2)$$

$V_o$ ist die Beschleunigungsspannung der Elektronen und $E_o$ deren Energie. h und e sind die Naturkonstanten Planck'sches Wirkungsquantum und Elementarladung.
Bild 1 zeigt schematisch ein Röntgenspektrum, aufgetragen gegen die Energie der Quanten $E = h \nu$.

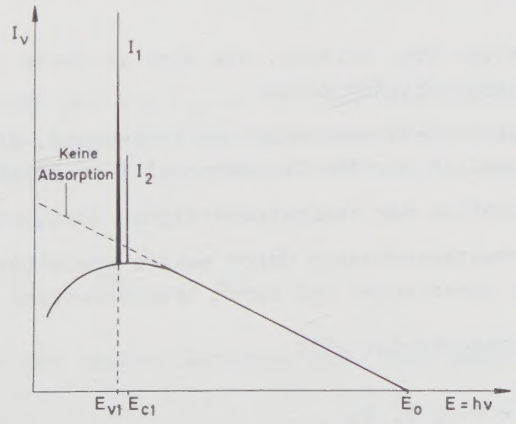



Bild 1 : Schematische Darstellung eines Röntgenspektrums

Liegt eine charakteristische Linie $I_1$ bei einer Energie $E_{\nu 1}$, so müssen die Elektronen zu ihrer Anregung mindestens die kritische Anregungsenergie $E_{c1}$ mitbringen. Das deutliche Abknicken von $I_\nu$ bei kleinen Frequenzen spiegelt die zunehmende Absorption mit fallender Quantenenergie wider.
Mißt man die Intensität der j-Strahlung eines Elements A in einer Probe als $I^P_{Aj}$, sowie die Intensität derselben Strahlung in einem Standard des Reinmaterials A als $I^S_{Aj}$, so gibt das Verhältnis $k_A$

$$k_A = I^P_{Aj} / I^S_{Aj} \qquad (2.3)$$

in erster Näherung (Castaing, 1951) die Gewichtskonzentration $c_A$ des Elementes A in der Probe wieder.

Im folgenden soll immer von einem Reinststandard ausgegangen werden, da bei vielen Analysen eine Legierung oder feste chemische Verbindung ähnlicher und bekannter Zusammensetzung nicht greifbar ist.
Für die genaue Berechnung der Gewichtskonzentration $c_A$ aus dem Meßwert $k_A$ hat man diesen mit einem Korrekturfaktor F zu multiplizieren :

$$c_A = k_A F \qquad (2.4)$$

F berücksichtigt drei Effekte, die sich in Probe und Standard stark unterscheiden können :

(1) Elektronen-Rückstreuung und Abbremsung, die wesentlich von der Ordnungszahl Z abhängen ($F_Z$).

(2) Absorption der charakteristischen Strahlung ($F_A$).

(3) Fluoreszenzanregung durch andere charakteristische Strahlungen und durch Bremsstrahlung ($F_F$).

Für die Gesamtkorrektur gilt

$$F = F_Z F_A F_F , \qquad (2.5)$$

wobei man strenggenommen ein iteratives Verfahren etwa nach Criss und Birks (1966) oder Heinrich (1970) anzuwenden hat, da die Einzelkorrekturen konzentrationsabhängig sind.
Die Genauigkeit der Mikroanalyse hängt nach (2.4) von den Fehlern in der Meßgröße k und im Korrekturfaktor F ab.

## 2.2. Einfluß der Bremsstrahlung auf die Analysengenauigkeit und Nachweisgrenze

### 2.2.1. Die Bremsstrahlungsfluoreszenzkorrektur

Die charakteristische Röntgenintensität $I_j$ enthält einen Anteil $I'_j$, der durch Elektronen und einen Beitrag $I'_{jF}$, der durch Fluoreszenz angeregt wurde :

$$I_j = I'_j + I'_{jF} \ .$$

Zur Bestimmung von $I'_j$ hat man daher die gesamte charakteristische Intensität $I_j$ durch $(1 + I'_{jF} / I'_j)$ zu dividieren.
Die Fluoreszenzkorrektur $F_F$ berücksichtigt unterschiedliche Fluoreszenzanregung in Probe und Standard :

$$F_F = F_F^P / F_F^S = \frac{(1 + I'_{jF} / I'_j)^S}{(1 + I_{jF} / I_j)^P} \qquad (2.6)$$

Der Fluoreszenzbeitrag $I'_{jF}$ zu $I_j$ kann aufgespalten werden in einen Teil $I'_{jFC}$, der von der charakteristischen Strahlung, und einen Teil $I'_{jFB}$, der von Bremsstrahlung angeregt wird :

$$I'_{jF} = I'_{jFC} + I'_{jFB} \ .$$

Der Einfluß des zweiten Beitrags soll hier besprochen werden.

Für seine Berechnung (Hénoc, 1962; Green, 1962; Reed, 1964) muß man wissen, wie die in Probe und Standard erzeugten spektralen Bremsstrahlungsintensitäten $I_\nu^P$ und $I_\nu^S$ von der Ordnungszahl Z, der Beschleunigungsspannung $V_o$ und der Röntgenfrequenz $\nu$ abhängen :

$$I_\nu^P = I_\nu^P (\bar{Z}, V_o, \nu)$$

$$I_\nu^S = I_\nu^S (Z, V_o, \nu)$$

Schließlich muß der Zusammenhang $\bar{Z} = \bar{Z}(c_i, Z_i)$ bekannt sein. Für eine Fehlerabschätzung setzen wir an :

$$F_F = 1 + \Delta F_F$$

Die Größenordnung von $\Delta F_F$ für die Bremsstrahlungsfluoreszenz läßt sich aus fast 500 Analysen von Duncumb et al.(1969) und Springer et al. (1969) herleiten :
In etwa 100 der untersuchten 500 Fälle traten Korrekturen größer als 1% auf, die größten betrugen 5%. Demnach gilt

$$|\Delta F_F| \leq 0.05$$

Eine Ungenauigkeit in $\Delta F_F$ von 20% wirkt sich also maximal mit 1% über $F_F$ auf $c = k F$ aus.

2.2.2. Der Bremsstrahlungsuntergrund

Zur Bestimmung von k nach (2.3) muß die grundsätzlich vorhandene Untergrundstrahlung $I_u$ von der gemessenen Intensität $I_M$ für Probe und Standard korrekt abgezogen werden

$$k = \frac{I_M^P - I_u^P}{I_M^S - I_u^S} \qquad (2.7)$$

Eine Ungenauigkeit in $I_u^P$ wirkt sich insbesondere bei kleinen Konzentrationen, wenn $I_M^P$ und $I_u^P$ von gleicher Größen-

ordnung sind, stark auf k aus.
Bei Kristallspektrometern ist der Rauschabstand für ein Reinelement A

$$R_R = \frac{I_A^S}{I_u^S} \qquad (2.8)$$

etwa 300 - 1000 : 1. Danach sind Untergrund und charakteristische Intensität ab 0,1 - 0,3% von gleicher Größe. Tatsächlich kommt es sogar auf den Rauschabstand der Probe

$$R_p = \frac{I_A^S}{I_u^P} \qquad (2.9)$$

an, der viel ungünstiger sein kann. Insbesondere wenn die mittlere Ordnungszahl der Probe $\bar{Z}$ wesentlich größer als die der analysierten Komponente A ist, wird sich schon im Prozentbereich von A ein Fehler im Untergrund voll auf $k_A$ und somit nach (2.4) auf $c_A$ auswirken.

### 2.2.3. Die Nachweisgrenze

Die geringste noch nachweisbare Konzentration $c_{Min}$ hängt wesentlich davon ab, wie genau man den Untergrund bestimmen kann. In den relativ einfachen Fällen, daß Spuren einer Komponente A in einem sonst reinen Material B nachgewiesen werden sollen, kann man den Untergrund unmittelbar auf einem Reinststandard des Elementes B messen. In diesem Fall ist die Nachweisgrenze $c_{Min}$ bei einer Meßdauer t durch

$$c_{Min} = \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{I_A^S \cdot R_p \cdot t}} \cdot F \qquad (2.10)$$

gegeben, wie man aus rein statistischen Fehlerbetrachtungen zeigen kann (siehe z.B. Hehenkamp und Böcker, 1973).
In (2.10) ist F der in 2.1. dargelegte Korrekturfaktor und $R_p$ der Rauschabstand nach (2.9).

Die theoretische Nachweisgrenze nach (2.10) ist in vielen anderen praktischen Fällen nicht erreichbar. Der Fehler bei der Untergrundbestimmung $\Delta I_u$ ist i.a. größer als der rein statistische Fehler, die Standardabweichung $\sigma_u = \sqrt{I_u t}$.
Daher gilt für die praktische Nachweisgrenze $c_{Min,p}$ (siehe Anhang A1)

$$c_{Min,p} \approx c_{Min} \cdot (1 + 0.5 (\frac{\Delta I_u}{\sigma_u})^2) / \sqrt{2} \qquad (2.11)$$

Ist der Untergrund z.B. um einen Faktor 2 bzw. 4 ungenauer ermittelt worden als der statistische Grenzwert $\sigma_u$, so wird die praktische Nachweisgrenze etwa um die Faktoren 2 bzw. 6 schlechter.
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich ein Fehler in der Bremsstrahlungsintensität nur bis zu maximal 5% über die Fluoreszenzkorrektur $F_F$, aber mit fallender Konzentration erheblich auf c(k) und auf die Nachweisgrenze $c_{Min,p}$ auswirken kann.

## 2.3. Experimentelle und theoretische Untersuchungen

Die ersten genaueren Messungen über Frequenz- und Ordnungszahlabhängigkeit der Röntgenbremsstrahlung massiver Proben führte Kulenkampff (1922) bei 7-12 kV Beschleunigungsspannung und einem Wellenlängenbereich von 1- 2.8 Å durch. Die Messungen an acht verschiedenen Reinmetallen ergaben für die spektrale Intensität $I_\nu^e$, die in der Probe entsteht

$$I_\nu^e \sim Z (\nu_o - \nu), \qquad (2.12)$$

wenn man von einem Zusatzterm absieht, der sich nur nahe der hochfrequenten Grenze $\nu_o$ auswirkt. Bei Mikrosondenmessungen wählt man wegen des günstigeren Rauschabstandes Elektronenanfangsenergien $E_o > 3 E_c$. Damit liegt die Frequenz,

bei der gemessen wird, hinreichend weit von $\nu_o$ entfernt, um das Fortlassen des Zusatzterms in (2.12) für unsere Zwecke zu rechtfertigen (s. Bild 1).
Der Elektronenstrom wurde seinerzeit so reguliert, daß die in der Probe erzeugte Wärmemenge bei allen Metallen gleich war. Bei festem Winkel von $90^o$ zwischen Elektronenstrahl und Spektrometer erfolgten die Messungen unter verschiedenen Kippwinkeln der Probe gegen Elektronenstrahl und Spektrometer.
Unter der Annahme, daß die Röntgenintensität proportional zur Zahl der Elektronen ist und nach dem Lenard'schen Gesetz exponentiell mit der Probentiefe abnimmt, wurde $I_\nu^e$ durch Extrapolation auf den Austrittswinkel $90^o$ ermittelt.
Schon bald nach diesen experimentellen Ergebnissen veröffentlichte Kramers (1923) seine klassisch berechnete Theorie. Für die spektrale Intensität $i_\nu$ in einer Anoden - schicht, die so dünn ist, daß die Elektronen keinen wesentlichen Geschwindigkeitsverlust erleiden, folgte

$$i_\nu \sim j \cdot N \cdot \frac{Z^2}{E} \qquad (2.13)$$

wobei $j$ die Elektronenstromdichte, $N$ die Zahl der Atome/$cm^2$ und $E$ die Elektronenenergie bedeutet.
Für die Berechnung der Intensität in einer massiven Probe

$$I_\nu^e = \int_0^{x_\nu} i_\nu \cdot dx \qquad (2.14)$$

integrierte er über die Probendicke $x$ bis zu einer Tiefe $x_\nu$, in der die Elektronen soviel Energie durch Abbremsung verloren haben, daß Strahlung der Frequenz $\nu$ nicht mehr angeregt werden kann. Er benutzte das Abbremsgesetz von Whiddington (1912)

$$E_o^2 - E_p^2 = b\,x \qquad (2.15)$$

worin $E_o$ die Anfangsenergie und $E_p$ die wahrscheinlichste Elektronenenergie nach Durchschlagen von Folien der Dicke x

ist. Nach Bohr's Berechnungen (1913) von b

$$b = Z \cdot \sum_{i=1}^{Z} \ln \beta_i , \qquad (2.16)$$

wobei $\beta_i$ von Geschwindigkeit und Umlauffrequenz der Hüllen - elektronen abhängt, setzte Kramers näherungsweise den logarithmischen Term konstant an

$$b = Z \cdot b'$$

und erhielt

$$I_\nu^e \sim \frac{i}{b'} \cdot N \cdot Z (\nu_o - \nu) \qquad (2.17)$$

Messung von Kulenkampff (1922) und Rechnung von Kramers (1923) schienen gut übereinzustimmen. Auch neuere Experimente an Wolfram bei höheren Spannungen bis 50 kV (Kulenkampff und Schmidt, 1943) bestätigten (2.12). Die Beziehung von Kulenkampff wurde daher in die Bremsstrahlungsfluoreszenzkorrektur übernommen (Henoc, 1962 und 1968; Green, 1962; Reed, 1964). In letzter Zeit wird aber für Untersuchungen mit der Mikrosonde die lineare Ordnungszahlabhängigkeit (2.12) in Frage gestellt. Bei Messungen (Hehenkamp und Böcker, 1973) bis 30 kV für 1.66 Å und 2.75 Å ergab sich nämlich näherungsweise Übereinstimmung zu (2.17) nur mit ordnungszahlabhängigem $b' = b'(Z)$ nach Experimenten von Terrill (1923). Hierzu wurden Meßergebnisse mit den für charakteristischen Strahlen üblichen Korrekturen der Absorption, der Elektronen-Rückstreuung und -Abbremsung versehen (s. 2.1.). Die letztgenannte erfolgte mit dem Abbremsgesetz von Bethe (1933)

$$\frac{dE}{d\rho s} \sim \frac{Z}{E A} \log (\alpha E/J) \qquad (2.18)$$

A ist das Atomgewicht und J das "mittlere Ionisationspotential" der bremsenden Atome. s und $\rho$ bedeuten Elektronenweg und Dichte der Probe. Die Konstante $\alpha$ hat für Elektronen den Wert 1.166 (Bethe and Ashkin, 1953).

Diese Korrektur erschien notwendig, da die bei der Ableitung von (2.17) benutzte Beziehung (2.15) die Energieabnahme der Elektronen mit der Foliendicke x beschreibt. Eine genauere Rechnung sollte aber mit (2.18) über den Elektronenweg integrieren.
Eine entsprechende Integration mit $i_\nu$ (2.13) nach Kramers und dem Abbremsgesetz nach Bethe (2.18) ergibt

$$I_\nu^e \sim Z \int_{E_o}^{E_\nu} \frac{d\,E}{\ln\,(1.166\,E/J)}\,, \qquad (2.19)$$

wobei $E_\nu = h\nu$.
Eine numerische Auswertung von (2.19) bringt bessere Übereinstimmung mit Meßergebnissen als (2.17) bei konstantem b' (Rao-Sahib und Wittry, 1972).
Schließlich kann man überprüfen, ob statt des von Kramers klassisch abgeleiteten Wirkungsquerschnitts ein quantenmechanisch berechneter eine weitere Verbesserung bringt. Die entsprechenden nicht-relativistischen Rechnungen von Sommerfeld (1931) und Sauter (1933), überarbeitet von Weinstock (1942), sind nach numerischen Computerauswertungen (Kirkpatrick und Wiedmann, 1945) in tabellierter Form für einen begrenzten $Z^2$ / E - Bereich in Abhängigkeit von $\nu/\nu_o$ dargestellt worden.
Ein unmittelbarer Vergleich mit Bremsstrahlungsexperimenten an dünnen Antikathoden (Amrehn, 1956) bei 25 und 34 kV Beschleunigungsspannung zeigte Abweichungen der absoluten Intensitäten bis etwa 15% bei höheren Ordnungszahlen. Die Ordnungszahlabhängigkeiten der Bremsstrahlungsintensität dünner Folien nach Kramers, Sommerfeld und Amrehn vergleicht Bild 2. Die Ergebnisse $i_\nu(Z)$ sind hierzu durch die Intensität auf Nickel-Folien normiert worden, für welche sich die beste Übereinstimmung bei den absoluten Intensitäten ergeben hatte.
Die eingezeichneten Fehlerbalken der relativen Meßwerte entsprechen dem doppelten Betrag des Maximalfehlers, den Amrehn (1956) für seine absoluten Intensitäten mit 5% angibt.

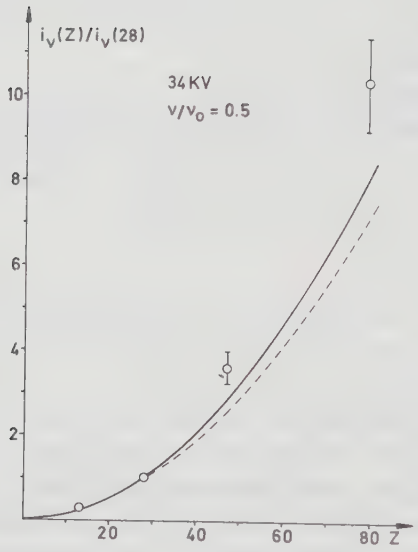



Bild 2 : Relative Bremsstrahlungsintensitäten dünner Folien $i_\nu$ (Z) / $i_\nu$(Z = 28) nach Berechnungen von Kramers (ausgezogene Kurve) und Sommerfeld (gestrichelte Kurve), sowie Messungen von Amrehn (O) bei 34 kV und $\nu/\nu_o$ = 0.5.

Diese Messungen lassen offensichtlich keine Entscheidung zu, ob die quantenmechanischen Rechnungen von Sommerfeld die Ordnungszahlabhängigkeit besser beschreiben als die einfache klassisch abgeleitete Beziehung (2.13) von Kramers. In beiden Fällen muß mit Abweichungen von über 20% gerechnet werden.

Entsprechendes gilt für die Frequenzabhängigkeit von $i_\nu$ . Nur bei den leichten Elementen Kohlenstoff und Aluminium

und dort auch nur bei kleinen Frequenzverhältnissen $\nu/\nu_o < 0.4$ scheint Kramers' Ergebnis, daß $i_\nu$ für ein festes $V_o$ konstant ist, weniger genau zu sein als die Rechnungen nach Sommerfeld-Kirkpatrick.
Die neuesten Messungen von Rao-Sahib und Wittry (1974) an massiven Reinmetallen erstrecken sich über Wellenlängen von 1 bis 10 Å. Hierbei mußten aber teilweise Streustrahlungsanteile bis zu 100% nachträglich herauskorrigiert werden. Nach Integration über Sommerfelds Wirkungsquerschnitte nach Kirkpatrick-Wiedmann (1945) und Bethes Abbremsgesetz (2.18) erfolgte ein Vergleich zwischen Rechnung und Messung durch Auftragung der Intensität gegen die Ordnungszahl in doppellogarithmischem Papier. Bei Anpassung für mittlere Ordnungszahlen scheinen noch Unterschiede an den Rändern von etwa 10% zu bestehen.
Rao-Sahib und Wittry (1974) beschreiben die Z-Abhängigkeit der Bremsstrahlungsintensität $I_\nu$ nach Absorptions- und Elektronenrückstreu-Korrektur durch

$$I_\nu \sim Z^n \quad \text{mit} \quad 1.13 \leq n(Z, E_o, \nu) \leq 1.38 \qquad (2.20)$$

Für die Z-Abhängigkeit der Bremsstrahlung stehen damit zwei Darstellungen (2.12) und (2.20) zur Auswahl, die sich deutlich unterscheiden.
Die erste wurde mit noch relativ unbefriedigenden experimentellen Mitteln gewonnen. Außerdem erforderten die flachen Abnahmewinkel für die Röntgenstrahlung starke Absorptionskorrekturen, die Fehler beinhalten können.
Schließlich unterscheiden sich die Randbedingungen dieser Messungen von denen der Elektronenstrahlmikroanalyse :
Die gekippten Proben haben sowohl eine andere Elektronenrückstreuung als auch ein anderes Anregungsvolumen zur Folge.
Die kalorimetrische Regulierung auf konstante Wärmeproduktion in allen Proben unterscheidet sich sowohl von der heute benutzten Strahlstromkonstanz als auch von den Ergebnissen, die man nach Rückstreukorrekturen erhält.

Die zweite Beziehung (2.20) ist durch die in ihr enthaltene Rückstreukorrektur nicht unmittelbar anwendbar. Im übrigen bleibt fraglich, inwieweit die teilweise erheblichen Streustrahlungen oder charakteristischen Anteile, die bei den Messungen auftraten, die Genauigkeit von (2.20) beeinflussen.
Auch die Frequenzabhängigkeit der Beziehungen (2.12) und (2.17)

$$I_\nu \sim (\nu_o - \nu)$$

scheint seit 1954 (Fuchs und Kulenkampff) nicht mehr allgemein gültig zu sein, nachdem eine (früher vernachlässigte) Korrektur für die $\nu$ - Abhängigkeit des Reflexionsvermögens des Spektrometerkristalls berücksichtigt wurde.

## 2.4 Methoden der Untergrundermittlung bei der Mikroanalyse

### 2.4.1. Interpolation über die Wellenlänge

Eine häufig benutzte Technik der Untergrundbestimmung besteht in einer linearen Interpolation zwischen den Intensitäten auf beiden Seiten des Wellenlängenbereichs der gemessenen charakteristischen Linie.

Wir betrachten hierzu in Bild 3 das Spektrum einer Chrom-Probe, die geringe Eisenverunreinigungen enthält.
Es wurde mit einem Bragg - Kristall - Spektrometer aufgenommen.
Will man auf die genannte Art den Untergrund der Cr-$K_\alpha$ - Linie ermitteln, so hat man vom Untergrund außerhalb der $K_\alpha$ - und der $K_\beta$ - Linien auf denjenigen bei der Wellenlänge $\lambda$ (Cr-$K_\alpha$) = 2.29 Å zu interpolieren. Die Interpolation ist wegen des großen Wellenlängenbereichs nur ungenau durchführbar, insbesondere weil die Cr-K-Absorptionskante bei 2.07 Å eine beträchtliche Unstetigkeit des Bremsstrahlungsspektrums bewirkt. Das ist in Bild 3 gestrichelt angedeutet.

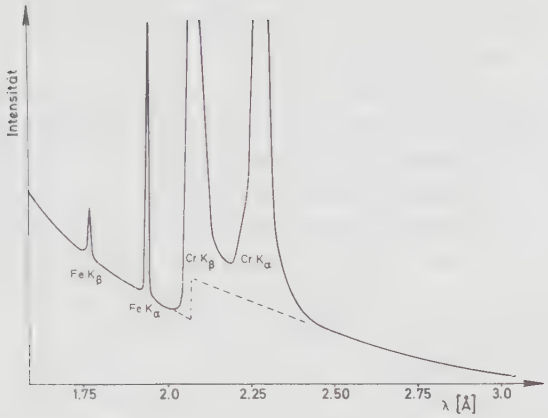



Bild 3 : Spektrum einer Chrom-Probe von 1.5 - 3 Å
bei einer Elektronenenergie von 30 KeV
(Intensität in willkürlichen Einheiten)

Diese Überlagerung mehrerer Linien derselben Komponente wird bei der Aufnahme eines Spektrums mit einem Kristallspektrometer wegen dessen guter Energieauflösung i.a. aber nur bei extrem hohen Intensitäten auftreten, wo die Genauigkeit des Untergrundes nach 2.2.2. wenig Einfluß auf die k - Bestimmung hat. Bild 3 zeigt, daß bei der Auswertung der Fe-Linien eine Interpolation des Untergrundes im Prinzip recht genau möglich ist.

Bei mehreren Legierungskomponenten hat man dagegen mit Linienüberlappungen zu rechnen. Eine genaue Interpolation über größere Wellenlängenbereiche kann dann durch unterschiedliche Spektrometerempfindlichkeiten und Absorptionskanten schwierig werden. Außerdem wird die sukzessive Analyse eines Konzentrationsprofils nach dieser Methode sehr zeitaufwendig sein, wenn sich der Untergrund mit der Probenzusammensetzung ändert. Nach jeder Spektrometerverstellung

müssen nämlich alle vier Meßwerte nach (2.7) neu ermittelt werden, da eine exakte Reproduktion der letzten Spektrometereinstellung auf eine scharfe charakteristische Linie problematisch ist.
Seit einigen Jahren kann ein Spektrum auch mit einem Lithium-gedrifteten Silizium-Detektor und einem Vielkanalpulshöhenanalysator gleichzeitig für einen größeren Wellenlängenbereich aufgenommen werden. Hier braucht keine Verstellung des Spektrometers zu erfolgen, um den Untergrund außerhalb der charakteristischen Peaks abzulesen. Jedoch führt die geringe Energieauflösung des Si (Li) - Detektors gegenüber dem Kristall-Spektrometer zu häufigeren Linienüberlappungen und damit zu größeren Interpolationsbereichen. Man hilft sich zur Zeit mit der Wellenlängenabhängigkeit nach Kulenkampff (2.11), der eine additive Korrekturfunktion $F(\nu)$ hinzugefügt wird. $F(\nu)$ muß durch Messungen auf geeigneten Standards an das betreffende Meßgerät angepaßt werden (Ware und Reed, 1973).
Für die Bestimmung geringer Konzentrationen werden aber wegen des besseren Rauschabstandes (siehe 2.2.2) bevorzugt Kristallspektrometer eingesetzt, auf die wir uns daher beziehen wollen.

### 2.4.2. Berechnung über die Ordnungszahlabhängigkeit

Will man die Interpolation über einen Wellenlängenbereich aus den genannten Gründen vermeiden, so bleibt als Alternative die Berechnung des Untergrundes über die Ordnungszahlabhängigkeit der spektralen Bremsstrahlungsintensität. Man kann hierzu auf geeigneten Reinmetallen den Untergrund messen und hieraus den der Probe berechnen. Geeignet sind solche Reinmetalle, die bei der eingestellten Wellenlänge keine charakteristischen Strahlungsanteile emittieren.
Die Berechnung selbst ist aber zur Zeit noch nicht durchführbar, da weder die Ordnungszahlabhängigkeit für Reinmetalle unter der üblichen Meßbedingung des konstanten Strahlstroms genau genug bekannt ist, noch Messungen auf

Legierungen existieren. Für Reinmetalle hat man augenblicklich zwei sich widersprechende Beziehungen (2.11) und (2.20), die außerdem nicht den praktischen Fall des konstanten Strahlstroms mit teilweise ganz erheblichen Elektronenrückstreuverlusten beschreiben. Für die Anwendung auf Legierungen bleibt die Frage der Definition einer mittleren Ordnungszahl bzgl. des Untergrundes. Die bei der Röntgenbremsstrahlungsfluoreszenzkorrektur zur Zeit benutzte Mittelwertbildung (Springer, 1967) über die Gewichtskonzentrationen $C_i$

$$Z_{Leg} = C_A Z_A + C_B Z_B \qquad (2.21)$$

ist ohne eine experimentelle oder theoretische Grundlage.

## 2.5. Problemstellung

Für die Genauigkeit und Nachweisgrenze der quantitativen Mikroanalyse ist eine möglichst präzise Kenntnis des Untergrundes wichtig.
Die bisher angewandte Methode der Interpolation über einen gewissen Wellenlängenbereich ist häufig ungenau und sehr zeitaufwendig. Für Analysen mit Kristallspektrometern verspricht die Berechnung des Untergrundes über die Ordnungszahlabhängigkeit der Bremsstrahlung bessere Ergebnisse.
Diese Ordnungszahlabhängigkeit ist aber für Reinmetalle noch nicht genau genug bekannt und für Legierungen existieren bisher keine experimentellen oder theoretischen Ergebnisse.
Es soll daher für Reinmetalle der analytische Zusammenhang zwischen Bremsstrahlungsuntergrund und Ordnungszahl experimentell möglichst genau ermittelt werden, wobei der Strahlstrom konstant gehalten wird.
Es kommt hierbei sehr auf das Vermeiden von Meßfehlern über das Gerät oder die Proben an.
Anschließend soll bzgl. des Bremsstrahlungsuntergrundes ein empirischer Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl von

Reinelementen und der von Legierungen gefunden werden. Bei Vorliegen genauen experimentellen Materials kann schließlich diskutiert werden, ob die theoretischen Ansätze von Kramers, Sommerfeld, Bethe und anderen eine hinreichend präzise Berechnung der Bremsstrahlung massiver Proben erlauben.

## 3. MESSUNGEN DER ORDNUNGSZAHLABHÄNGIGKEIT DES BREMSSTRAHLUNGSUNTERGRUNDES

Zur Anregung und Messung von Bremsstrahlungsintensitäten scheint eine moderne Mikrosonde besonders gut geeignet zu sein. Langjährige Erfahrungen von Benutzern und Herstellern versprechen eine Präzision der Meßergebnisse, wie sie mit den Apparaturen früherer Jahre nicht erreichbar waren.

Für die Meßgenauigkeit des Bremsstrahlungsuntergrundes sind neben statistischen Meßfehlern, Zählverlusten und Instabilitäten zusätzliche Punkte zu beachten, die bei den höheren charakteristischen Intensitäten meistens vernachlässigt werden können.

### 3.1. Meßgerät

Als Meßgerät dient eine Elektronenstrahlmikrosonde der Firma ARL vom Typ EMX-SM. Den prinzipiellen Aufbau des Gerätes, der auf Castaing (1951) zurückgeht, zeigt Bild 4.

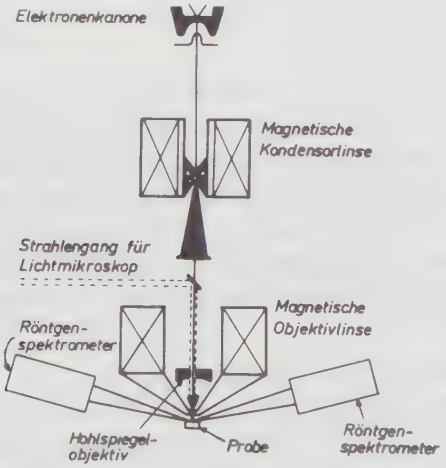



Bild 4: Prinzipieller Aufbau der Elektronenstrahlmikrosonde

Die sieben wichtigsten Bestandteile der Mikrosonde sind :

(1) Die Elektronenkanone
Als Elektronenquelle dient die Spitze einer Wolframglühkathode, die sich zentriert vor der Öffnung eines Wehneltzylinders befindet. Dieser sorgt für einen stabilen und gebündelten Elektronenstrahl, dessen Energie mit Hilfe einer variablen Hochspannung zwischen Wehneltzylinder und geerdeter Anodenplatte einstellbar ist.

(2) Das elektronenoptische Linsensystem
Zwei magnetische Linsen fokussieren die durch Blenden aussortierten achsnahen Strahlen auf einen Durchmesser von 0.1 - 5 µm an der Probenoberfläche.
Die gewünschte Stromstärke (5 n A - 5 µ A) wird über den Kondensorlinsenstrom eingestellt.

(3) Das Röntgenspektrometer
Ein voll fokussierendes Kristallspektrometer (Johansson, 1932) sortiert eine bestimmte Wellenlänge nach der Bragg-Beziehung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\alpha \qquad (3.1)$$

aus und bündelt die Röntgenstrahlung zur Intensitätsmessung in ein Proportionalzählrohr.

(4) Die Zählelektronik
Die Pulse des Zählrohrs werden nach linearer Vor- und Hauptverstärkung einem Diskriminator zugeführt, der bei Pulsen über einer einstellbaren Höhe Standard-Pulse triggert, die eine digitale Zähleinrichtung aufsummiert. Höhere Ordnungen n nach (3.1) können durch Verwendung eines zweiten Diskriminators (in Anti-Koinzidenz-Schaltung zum ersten) unterdrückt werden ("Pulshöhendiskriminierung").

(5) Die Strommessung und Zähldauer
Der Probenstrom wird von der Probe über ein Ampèremeter zur Erde abgeleitet. Außerdem kann gleichzeitig vom Elektronenstrahl-Strom ein diesem proportionaler

Teil vor Auftreffen auf die Probe über eine Doppelapertur abgetrennt und unmittelbar gemessen werden. Die Zählung der Röntgenpulse erfolgt wahlweise für eine feste Zeit oder ein bestimmtes Strom-Zeit-Produkt.

(6) Die Lichtoptik
Das Mikroskop besitzt ein Spiegelobjektiv, durch dessen zentrale Bohrung der Elektronenstrahl tritt, so daß gleichzeitig beobachtet und gemessen werden kann. Auf geeigneten Proben oder nach Entstehung eines Brennflecks wird das Fadenkreuz des Mikroskops auf die Position des Elektronenstrahls justiert.

(7) Die Probenhalterung
Über eine Schleuse lassen sich 4 Halterungen in die auf etwa $10^{-3}$ Pa evakuierte Meßkammer bringen. In jeder Halterung von 2.4 cm Durchmesser befindet sich gleichzeitig eine größere Zahl von polierten Meßproben in einer elektrisch leitenden Einbettmasse. Mechanische Triebe für alle drei Raumrichtungen gestatten über das Mikroskop eine schnelle und genaue Fokussierung des Elektronenstrahls auf gewünschte Positionen.

## 3.2. Meßfehler

### 3.2.1 Statistische Fehler

Das Abzählen der zeitlich statistisch auftretenden Röntgenquanten bestimmter Energie durch das Zählsystem der Mikrosonde unterliegt statistischen Schwankungen. Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Meßwerte gilt die Poissonverteilung. Der beste Schätzwert für die Standardabweichung $\sigma$ von $N$ Pulsen ist daher

$$\sigma = \sqrt{N} \qquad (3.2)$$

(siehe z.B. Kohlrausch, 1968, S. 44).

Für eine relative Standardabweichung $\sigma_R$

$$\sigma_R = \sqrt{N} / N = 1 / \sqrt{N} \qquad (3.3)$$

von 1% müssen $10^4$ Pulse gezählt werden. Die hier verwendete statistische Sicherheit beträgt etwa 68%, während sie für $2\sigma$ etwa 95% ausmachen würde.
Man kann durch höheren Strom oder längere Zähldauer die Pulszahl z.B. um einen Faktor 4 vergrößern, um die relative Standardabweichung $\sigma_R$ von 1% auf 0.5% zu verbessern. Hierbei hat man aber eventuelle Fehler durch Zählverluste und Sondeninstabilität zu beachten.

3.2.2. Zählverluste

Nach jedem gezählten Impuls muß eine bestimmte Zeit $\tau$ vergehen, bis ein weiterer registriert werden kann. Man bezeichnet $\tau$ als Auflösungszeit oder als Totzeit. Zwei Grenzfälle sind zu unterscheiden : Die Auflösungszeit kann "nicht verlängerbar" oder "verlängerbar" sein. Registriert das Zählsystem im ersten Fall nach einer Sekunde Meßdauer N' Pulse, so war es tatsächlich nur $(1 - N'\tau)$ sec zählbereit. Die korrekte Pulsrate N ist also

$$N = N' / (1 - N'\tau). \qquad (3.4)$$

Im zweiten Grenzfall sperrt jeder Impuls die Meßanordnung erneut für die Zeit $\tau$, wenn er im kürzeren Abstand als $\tau$ einem anderen folgt. Aus der Wahrscheinlichkeit $\exp(-N\tau)$, daß $\tau$ (sec) vor einem Puls kein anderer eintraf, ergibt sich

$$N = N' \exp(N\tau). \qquad (3.5)$$

Bei einem Zählsystem mit Pulshöhendiskriminierung hängt die Art der Totzeit von der dortigen Eingangs- und Ausgangs-Pulsbreite ab. (Beaman et al., 1972)

Solange die Totzeit nicht zu groß ist, liefern (3.4) und (3.5) dasselbe Ergebnis, so daß man die einfachere Korrektur nach (3.4) vornehmen kann. Ein geeignetes Verfahren (Heinrich et al., 1966) zur Messung der Totzeit $\tau$ besteht in einer Auftragung von $N' / i_{pr}$ gegen $N'$ ; denn wegen der Proportionalität von Probenstrom $i_{pr}$ und wahrer Zählrate $N$ folgt aus (3.4)

$$N' / i_{pr} = k (1 - N'\tau ) \qquad (3.6)$$

Die Proportionalitätskonstante $k$ ergibt sich als Achsenabschnitt und $k \cdot \tau$ als Steigung.
Man braucht bei diesem Verfahren den linearen Bereich nicht zu verlassen, so daß (3.4) noch anwendbar bleibt. Weniger geeignet scheint die Auftragung $1 / i_{pr}$ gegen $1 / N'$, die von Belk (1968) angegeben wird. Wegen

$$1 / i_{pr} = k (1 / N' - \tau ) \qquad (3.7)$$

erhält man hier $\tau$ - möglicherweise sogar aus einer einzigen Messung - als Achsenabschnitt für $1 / N' = 0$.
Jedoch liefern bei dieser Zählrate (3.4) und (3.5) verschiedene Ergebnisse und daher ist dieses Verfahren nur bei "nicht verlängerbarer" Totzeit richtig.
Schließlich hat man bei Anwendung der Pulshöhendiskriminierung und insbesondere beim zuletzt genannten Verfahren eine weitere mögliche Ursache von Zählverlusten zu beachten : die Pulshöhenunterdrückung.
Während die im Proportionalzählrohr von einem Röntgenquant ausgelösten Elektronenlawinen in nur 0.1 - 0.2 µsec zum Zählrohrdraht abgeleitet werden, entladen sich die nahe dem Anodendraht erzeugten Ionenlawinen wesentlich später an der Kathode. Das kann bei hohen Zählraten zu einem Verlust an Gasverstärkung, damit zu einer Pulshöhenverschiebung und schließlich durch die Pulshöhendiskriminierung zu einer Erniedrigung der Zählrate führen (s. z.B. Birks (1971), S. 60)

Dieser Effekt wächst mit der Gasverstärkung, der Energie des Röntgenquants und der Ordnungszahl des Zählrohrgases. Er fällt hingegen mit der Länge des Zähldrahtes. (Hendricks, 1969).
Der Meßfehler sollte bei einem vorgegebenen Meßsystem durch entsprechende Verbreiterung des elektronischen Zählfensters vermeidbar sein, zumal ein zu scharfes Fenster zu der nächsten Fehlerart, der Sondeninstabilität, wesentlich beitragen kann.

### 3.2.3. Instabilität der Sonde

Nicht umsonst befindet sich eine Elektronenstrahlmikrosonde in einem vollklimatisierten Raum. Abgesehen von solchen äußeren Einflüssen kann mit einer Sondenstabilität solange nicht gerechnet werden, wie das System nach dem Einschalten und Einstellen des Gerätes nicht in einen stationären thermischen Zustand übergegangen ist. Erfahrungsgemäß kann für quantitative Messungen mit Impulshöhendiskriminierung ein Zeitraum von mehr als fünf Stunden hierzu erforderlich sein. Baumgartl et al. (1970) beobachteten bei einer JEOL - Sonde, daß häufig 6 - 8 Stunden nicht ausreichend waren.Allein die Nachjustierung der Glühkathode benötigt mehrere Stunden, bis ein stabiler Zustand erreicht ist.
Eine Kontrolle ist dadurch möglich, daß nach der Inbetriebnahme zunächst mehrere Stunden auf einer homogenen Probe (Reinmetall) gemessen wird. Diese wird von einem Schrittmotor nach jeder Messung weiterbewegt, um eine Anhäufung von Ölcrackprodukten an einer Stelle zu vermeiden. Die automatisch mitgeschriebenen Meßergebnisse zeigen deutlich die Annäherung an einen stabileren Zustand.

### 3.2.4. Streustrahlung

Die bisher genannten Meßfehler sind stets bei Mikrosondenmessungen zu beachten. Die folgenden beiden Fehlerarten sind im wesentlichen nur bei der Messung der relativ ge-

ringen Bremsstrahlungsintensität von Bedeutung. Für diese Arbeit ist es wichtig zu kontrollieren, inwieweit ein Streustrahlungsanteil in den Bremsstrahlungsintensitäten mitenthalten sein kann.
Zunächst einmal kann ein großer Teil von Röntgenstreustrahlungsanteilen durch die Pulshöhendiskriminierung unterdrückt werden. Im Vergleich zur schmalen Linienbreite des Kristalls ist die Breite des elektronischen Fensters aber recht groß, so daß mit diesem Fehler auch dann noch gerechnet werden muß.
Bei der Einstellung einer bestimmten Wellenlänge bewegt sich der Kristall des Linearspektrometers auf einer fest montierten Schiene. Gleichzeitig sorgt eine komplizierte Mechanik dafür, daß der Kristall den notwendigen Bragg-Winkel zur Probenoberfläche und zum Zählrohr einnimmt. Außerdem müssen sich jederzeit der analysierte Teil der Probe, der Kristall und das Zählrohr auf einem Kreisbogen mit konstantem Radius, dem Rowlandkreis, befinden.
Für den Wellenlängenbereich 1.2 - 3.7 Å hat die ARL- Sonde einen Li F-Kristall, für dessen (200) - Reflexionsebenen

$$2\, d_{LiF} = 4.027\ \text{Å} \qquad (3.8)$$

beträgt. Im Meßbereich kürzerer Wellenlängen befinden sich der Kristall und das Zählrohr unter einem geringen Winkel gemäß (3.1) nahe der Probenoberfläche. Hier ist demnach die Gefahr des Eintritts von Streustrahlung (über den Kristall oder an diesem vorbei) ins Zählrohr besonders groß. Durch Aufnahme von Röntgenspektren bei kleinen Anregungsspannungen kann empfindlich geprüft werden, ob unterhalb der kurzwelligen Grenze

$$\lambda_{min}\,(\text{Å}) = \frac{12.4}{V_o\,(\text{KV})} \qquad (3.9)$$

noch Strahlung ins Zählrohr gelangt.

Auf diese Art wurde mit $V_o$ = 3.3 - 12 kV der gesamte Wellenlängenbereich des LiF - Kristalls überprüft. Da unterhalb von $\lambda_{min}$ aus energetischen Gründen nach (2.2) und (3.9) keine Strahlung existiert, muß eine dennoch dort registrierte Intensität Streustrahlung eines anderen Wellenlängenbereichs sein. Bild 5 zeigt deutlich, daß für Wellenlängen kleiner als etwa 1.5 Å , also bei einer nahen Position des Spektrometers an der Probe, erhebliche Streustrahlungsanteile auftreten.

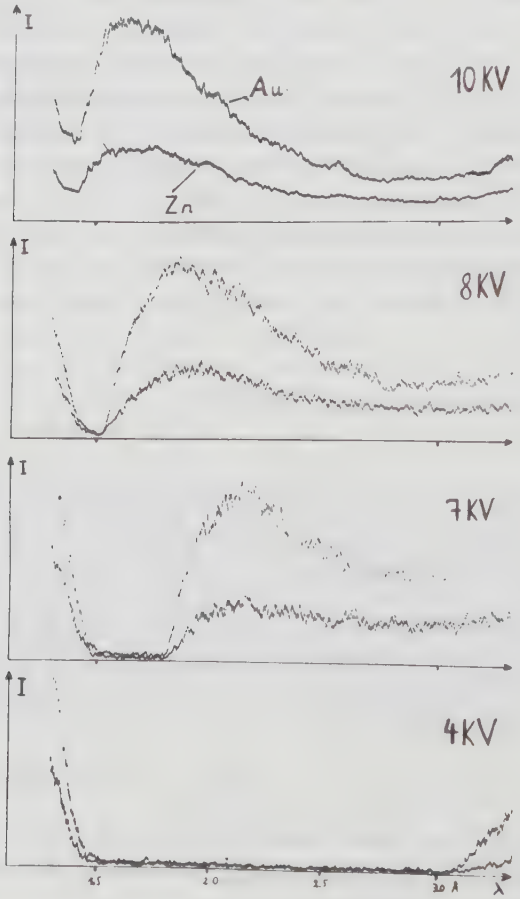



Bild 5 : Streustrahlungen unterhalb der kurzwelligen Grenze

Das langwellige Ende des 10 kV-Spektrums läßt erkennen, daß auch hier Streustrahlungsanteile enthalten sind. Dieser Bereich ist mit höherer Empfindlichkeit in Bild 6 dargestellt. Man findet entsprechende Ergebnisse mit dem für größere Wellenlängen bis 10Å verfügbaren ADP-Kristall.

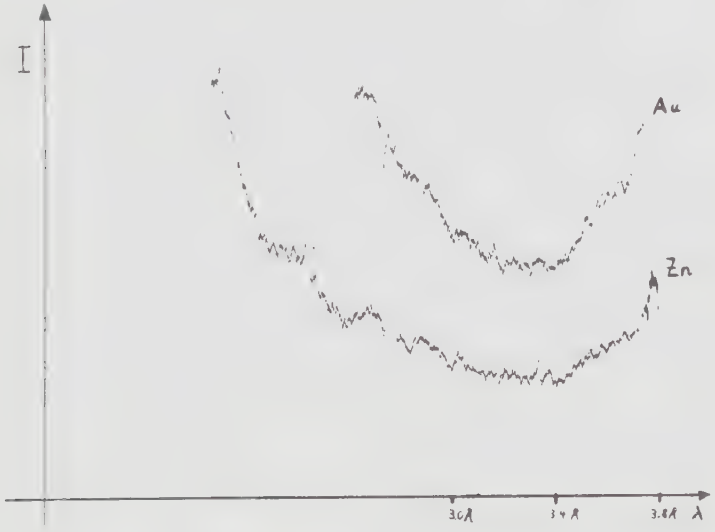



Bild 6 : Streustrahlungsanteile bei $\lambda > 3$ Å

Diese Fehler sind leicht vermeidbar, indem man die Bremsstrahlungsintensitäten bei anderen Wellenlängen mißt.
Die Untersuchungen wurden auf Zink und Gold durchgeführt. Der Effekt wächst offensichtlich mit steigender Ordnungszahl, wie auch die Zahl und mittlere Energie von Rückstreuelektronen (Kulenkampff und Spyra, 1954).
Man kann daher vermuten, daß diese Elektronen an den Polschuhen der Objektivlinse und anderen Sondenteilen die Röntgenstreustrahlung angeregt haben.
Die gestreuten Elektronen selbst dürften das üblicherweise (siehe z.B. Reed (1975), S. 95) mehr als 100 µm

starke Be-Fenster des Zählrohrs nicht durchdringen. Weitere Kontrollmessungen sind in 3.3. beschrieben.

### 3.2.5. Charakteristische Strahlungsanteile

Außerdem ist zu berücksichtigen, daß schon geringste charakteristische Strahlungsanteile zu erheblichen Fehlern bei der relativ kleinen Bremsstrahlungsintensität führen. Eine einwandfreie Kontrolle ist am besten dadurch zu erreichen, daß man von sämtlichen in Frage kommenden Reinmetallen die Spektren aufnimmt. Dies geschah bei höchsten Beschleunigungsspannungen, da dann wegen des besseren Rauschabstandes die charakteristischen Linien der Matrix oder der Verunreinigungen in erster oder höherer Ordnung am besten sichtbar werden.
Trotz Impulshöhendiskriminierung passieren bei großen Intensitäten höhere Ordnungen noch teilweise das elektronische Fenster.
Auch diese Fehler sind durch geeignete Proben- und Wellenlängenauswahl vermeidbar.

### 3.2.6. Sonstige Fehlermöglichkeiten

Es bleibt die Diskussion von Fehlern bei den eigentlichen Meßparametern : Wellenlänge, Strom und Spannung.
Die Wellenlängen, bei denen die Bremsstrahlung gemessen werden soll, können am Spektrometer äußerst präzise mit einer charakteristischen Wellenlänge eingestellt werden. Selbstverständlich fällt dann das entsprechende Element für die Untergrundmessung aus. Diese Einstellungsart empfiehlt sich schon wegen der damit verbundenen Möglichkeit der definierten Pulshöhendiskriminierung (Hehenkamp und Böcker, 1974).
Die absolute Größe des Stroms soll bei den Messungen nicht interessieren, da absolute Intensitäten wegen der unterschiedlichsten Sondengeometrien und Spektrometerempfindlichkeiten nur geringe praktische Bedeutung haben, aber grosse meßtechnische Schwierigkeiten mit sich bringen. Die Kon-

stanz des Stroms ist dagegen sehr wichtig. Bei dem hier benutzten Gerät wird aber durch Zählung der Röntgenpulse bis zu einem konstanten Strom-Zeit-Produkt eine eventuell auftretende Stromschwankung durch die Meßzeit kompensiert. Das eigentliche meßtechnische Problem ist bei den meisten Mikrosonden immer noch die Kontrolle der Hochspannung. Das Hochspannungsmeßgerät zeigt leider einen Sollwert, nicht dagegen die Istspannung. Ein genaues Verfahren der Überprüfung besteht darin, eine charakteristische Linie bei verschiedenen Spannungen anzuregen und zu beobachten, ob die Linie bei Absenkung auf die bekannte kritische Anregungsspannung verschwindet. Leider schied diese Möglichkeit bei den höheren Spannungen über 15kV aus, da die entsprechend kurzwelligen Röntgenstrahlen mit den benutzten Zählrohren nicht mehr nachweisbar sind.
Eine Kontrolle der Hochspannungsanzeige erfolgte vor den Messungen über einen hochohmigen und hochspannungsfesten Meßwiderstand mit einem Digitalvoltmeter.
Es wird weiterhin eine Meßmethode gewählt, bei der Fehler durch konstante Abweichungen der Hochspannung vom Sollwert praktisch ausgeschlossen sind.

## 3.3. Messungen

### 3.3.1. Meßparameter

Die Voruntersuchungen über mögliche Fehlerursachen ergaben, daß bei den Wellenlängen

1.659 Å (Nickel $K_\alpha$)
2.103 Å (Mangan $K_\alpha$)
2.291 Å (Chrom $K_\alpha$)
2.750 Å (Titan $K_\alpha$)

auf den getesteten Reinstproben Aluminium, Silizium, Zink, Silber, Antimon und Gold Bremsstrahlungsintensitäten gemessen werden können, ohne daß man Fehler durch charakteristische oder Streustrahlungsanteile befürchten muß.

Einige weitere Metalle waren noch für die eine oder andere dieser Wellenlängen geeignet, so daß je nach Spektrometereinstellung etwa 8 -14 der überprüften Elemente die geforderten Bedingungen erfüllten.
An Legierungsmaterial wurde untersucht : Zwei Aluminium-Gold-Legierungen AlAu und $Al_2Au$ und drei Kupfer-Gold-Legierungen mit 11.68, 25.35 und 35.24 Gew.% Cu. Nach nicht zu scharfer Impulshöhendiskriminierung mit einer der genannten charakteristischen Linien wurde ein Probenstrom der Grössenordnung 100 Nano-Ampère eingestellt, so daß Zählverluste durch Totzeiteinflüsse und Pulshöhenunterdrückung noch vernachlässigbar waren. Die Messung erfolgte auf einem festen Probenpunkt für jeweils etwa 1-2 Minuten bei Strahlstrom x Zeit-Integration. Nach Ausdruck des Ergebnisses wurde die Probe automatisch unter dem Elektronenstrahl weiterbewegt. Die Analyse eines neuen Elements begann, wenn ein statistischer Fehler kleiner als 1% erreicht war.
Soweit es die maximale Hochspannung von 50 kV zuließ, wurde bei Überspannungsverhältnissen

$$U = E_o / E_\nu = \nu_o / \nu \qquad (3.10)$$

bis zu U = 10 herauf gemessen.

### 3.3.2. Meßreihen

Die Messungen begannen grundsätzlich erst 5-6 Stunden nach Einstellung aller Parameter. Dennoch war das Hauptproblem bei der gewünschten Genauigkeit die Sondenstabilität. Bei der notwendigen Meßzeit von mehreren Stunden für eine Meßreihe über alle Proben traten Fehler auf, die selten unter 3-4% lagen. Es addierten sich in nicht kontrollierbarer Weise zu den statistischen Fehlern immer noch solche durch Langzeiteffekte.

Hinzu kommt, daß diese Art der Meßreihen an anderen Tagen oder anderen Geräten nicht reproduzierbar und Einzelmessun-

gen sogar wertlos sind. Die Arbeit eines ganzen Tages wird nach dem Durchbrennen der Wolfram-Kathode fast nutzlos, da noch fehlende Einzelmessungen einer Meßreihe nicht sinnvoll nachgeholt werden können.
Eine Änderung der Meßmethode löste diese Probleme. Die Pulse wurden jetzt abwechselnd auf einer Meß- und der Vergleichsprobe Zink gezählt, beispielsweise mit einer Meßfolge : Zink, Gold, Zink, Gold, Zink, ...
Meß- und Vergleichsmaterial konnten ohne Zeitverlust ausgetauscht werden, weil die verschiedenen Proben in derselben Halterung ringförmig um das Zink angeordnet waren.
Wenn bei einem statistischen Fehler kleiner als 1% für jede Einzelmessung auf Zink und Gold die Änderungen über diese Meßreihe hinweg noch innerhalb des statistischen Fehlers lagen, begann die nächste Meßfolge, etwa : Zink, Silber, Zink, Silber, Zink, ...
Die Ergebnisse bestanden nun aus Intensitätsverhältnissen ($I_{Au}$ / $I_{Zn}$, $I_{Ag}$ / $I_{Zn}$, usf.) bezogen auf Zink.
Die Auswahl des Normierungsmetalls Zink bedeutet keinerlei Einschränkung,da die Ergebnisse ohne weiteres auf andere Vergleichselemente umgerechnet werden können, falls diese für eine spezielle Untersuchung geeigneter sind.
Andererseits ist Zink leicht zugänglich, sendet zwischen 1.5 und 10 Å keine charakteristischen Linien aus, liegt mit seiner Ordnungszahl 30 in der Nähe der meistanalysierten Metalle und besitzt bei den benutzten Wellenlängen einen relativ geringen Massenabsorptionskoeffizienten.

Das neue Meßverfahren hat gegenüber den bisher üblichen Meßreihen (s. 2.3.) zwei entscheidende Vorteile :

(1.) Die Ergebnisse werden allgemeingültiger :

Sie hängen nur noch von prinzipiellen Variablen wie Z, $\lambda$ , $E_o$ und $\chi$ (s. 4.1.) ab, nicht dagegen mehr von Apparatureigenschaften wie Zählrohrausbeute, Diskriminierung, Raumwinkel usw., die oft sogar wellenlängenabhängig sind (s. 2.4.1.).

Damit wird auch endlich jedes Einzelergebnis sinnvoll und kann zu beliebiger Zeit an jedem geeigneten Gerät reproduziert werden.

(2.) Die Ergebnisse werden genauer :

a) Langzeitige Drifterscheinungen kürzen sich heraus.
b) Fehler durch kurzzeitige Schwankungen (etwa in der Elektronik) sind erfaßbar und können durch Wiederholungsmeßfolgen klein gehalten werden.
c) Ein konstanter Fehler der Hochspannungsanzeige hat kaum noch Einfluß, da die Meßergebnisse spannungsunabhängig werden (s. 4.2.).

### 3.3.3. Kontrollmessungen

Eine Überprüfung der Mikrosonde auf Streustrahlungsbeiträge zum Untergrund erfolgte für kleinere Anregungsspannungen durch Verschiebung der kurzwelligen Grenze des Bremsspektrums bis $\lambda = 3.7$ Å (3.2.4.), wonach Intensitäten unterhalb $\lambda_o$ empfindlich als Streustrahlungen identifizierbar waren.
Nachdem nun bei der neuen Meßmethode keine apparaturspezifischen Faktoren mehr in den Meßwerten enthalten sein sollten, kann diese Unabhängigkeit der Ergebnisse vom Meßsystem für weitere Kontrollmethoden ausgenutzt werden.
Jede Messung geschah gleichzeitig mit zwei unabhängigen Spektrometern und Zählsystemen. Diese haben keine identischen Geometrien bzw. Einstellungen, so daß eventuell vorhandene Streustrahlungen unterschiedlich zum Untergrund beitragen können. Ungleiche Ergebnisse nach der Normierung lassen diesen Unterschied erkennen. Auf diese Weise ließen sich die Differenzen bei der zunächst mitanalysierten Wellenlänge von 3.6 Å erklären (s. Bild 5).

Das Meßsystem wurde dann durch den Einbau einer Aluminiumfolie von 6 µm Stärke in den Strahlengang zum Kristall verändert. Die nahe der Probe angebrachte Folie absorbiert einen großen Teil der Elektronen, die von der Probe in

Richtung Spektrometerkristall gestreut werden und beeinflußt so deutlich die Entstehung von Streustrahlungen. Sehr gut geeignet für diese Testzwecke sind Goldproben, die etwa 50% der auftreffenden Elektronen wieder zurückstreuen.
Bei der Überprüfung von $I_{Au} / I_{Zn}$ im Wellenlängenbereich von 1.66 Å bis 2.75 Å ergaben sich identische Meßergebnisse mit und ohne Al-Folien, so daß hier von einem reinen Bremsstrahlungsuntergrund ausgegangen werden kann.

## 4. AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

### 4.1. Glättung durch Absorptionskorrektur

Eine analytische Darstellung der Ordnungszahlabhängigkeit des Bremsstrahlungsuntergrundes gelingt, wenn man die Meßergebnisse zuvor durch die Absorptionskorrektur $F_A$ von Philibert (1963) glättet :

$$F_A = (1 + \chi / \sigma) \cdot (1 + \frac{h}{1+h} \cdot \chi / \sigma) \qquad (4.1)$$

$$\text{mit } h = 1.2\ A/Z^2 \quad \text{bzw. } \bar{h} = \sum c_i h_i$$

$$\text{und } \sigma = c / (E_o^m - E_c^m) ,$$

wobei nach Heinrich (1967) $c = 4.5 \cdot 10^5$ und $m = 1.65$. Die kritische Anregungsenergie $E_c$ im Lenard-Koeffizienten $\sigma$ soll berücksichtigen (Duncumb und Shields, 1966), daß das Anregungsvolumen für charakteristische Röntgenstrahlung auch von $E_c$ abhängt. Da Bremsstrahlung derselben Frequenz wie charakteristische Strahlung noch von Elektronen der rund 10% kleineren Energie $E_\nu = h\nu$ (s. Bild 1) angeregt werden kann, entsteht sie auch grundsätzlich noch in größerer Probentiefe. Es ist daher in (4.1) für die Absorptionskorrektur von Bremsstrahlung

$$\sigma = c / (E_o^m - E_\nu^m)$$

zu verwenden (Hehenkamp und Böcker, 1974).
In der 7a)Abbildung wird für den Fall $\lambda$ = 2.75 Å und U = 5.54 gezeigt, wie die auf Zink (Ordnungszahl Z = 30) normierten Meßergebnisse $I / I_{30}$ durch die Korrektur mit (4.1)

$$\frac{I^K}{I^K_{30}} = \frac{I}{I_{30}} \frac{F_A(30)}{F_A(Z)} \qquad (4.2)$$

in einen glatten Kurvenverlauf übergehen.

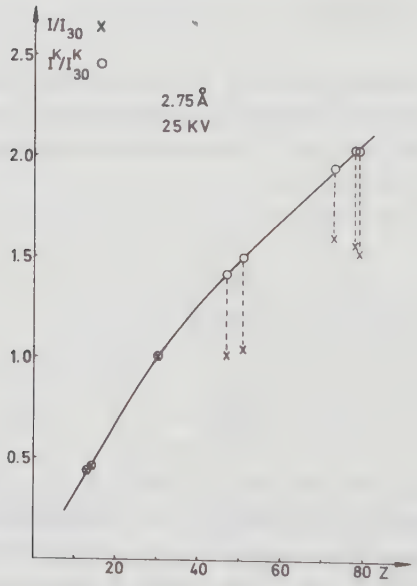



Bild 7a): Einfluß der Absorptionskorrektur nach Philibert (1963) auf relative Bremsstrahlungsintensitäten

## 4.2. Darstellung der Meßergebnisse

Im folgenden werden die Meßergebnisse nach der $F_A$ - Korrektur (4.1) in Abhängigkeit von den Meßparametern grafisch dargestellt. Hierdurch wird gezeigt, inwieweit die einzelnen Parameter bei der Aufstellung analytischer Ausdrücke mit zu berücksichtigen sind.
Die nächsten 4 Bilder zeigen für jeweils eine Wellenlänge die $I^K / I^K_{30}$ - Meßwerte, aufgetragen gegen das Überspannungsverhältnis U. Mit eingezeichnet sind die Ordnungszahlen der Elemente, auf denen gemessen wurde. Für die noch unbekannten mittleren Ordnungszahlen der Legierungen stehen die Bezeichnungen L1 bis L5, wobei folgende Zuordnung gilt : L1 ($Al_2Au$), L2 (AlAu), L3 (35.24 Gew.%Cu in Au) L4 (25.35 Gew.%Cu in Au) und L5 (11.68 Gew.%Cu in Au).

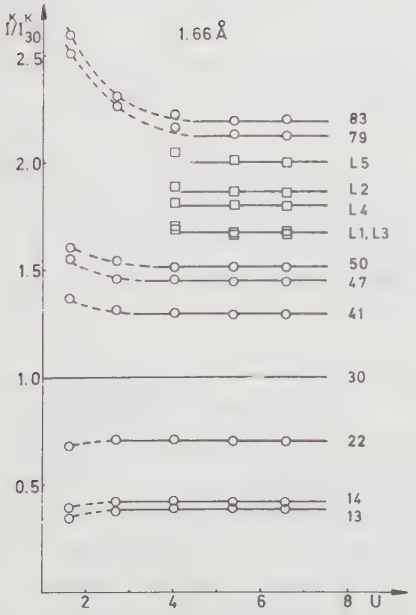



Bild 7 : $\lambda$ = 1.66 Å

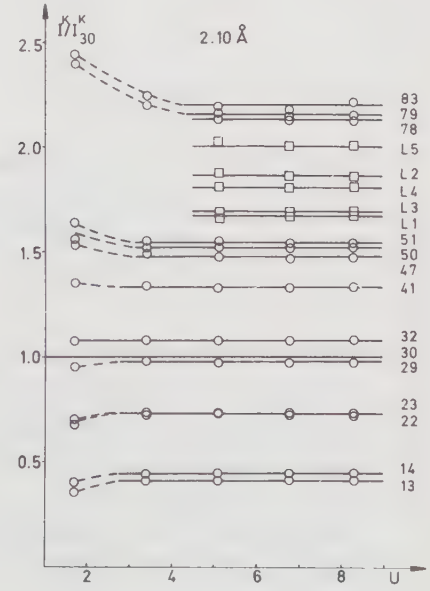
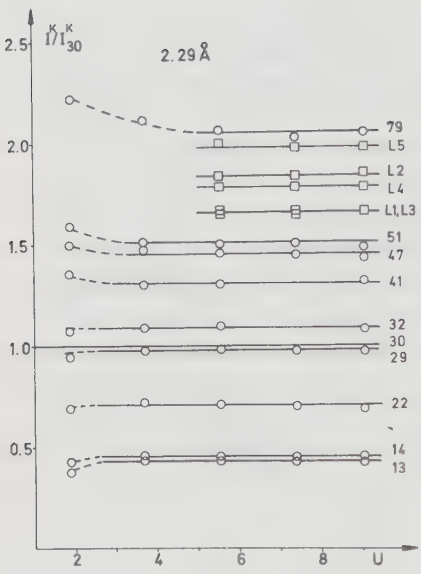



Bild 8 : $\lambda$ = 2.10 Å



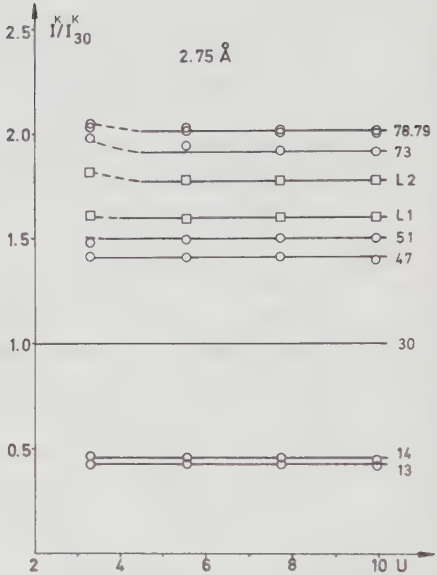




Bild 9 : $\lambda$ = 2.29 Å

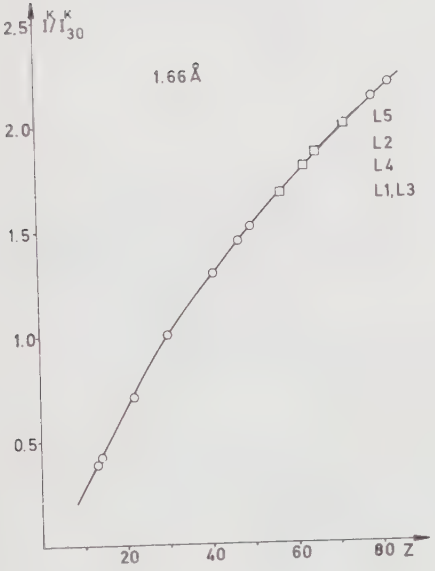
Bild 10 : $\lambda$ = 2.75 Å

Bild 7-10 : Relative Bremsstrahlungsintensitäten $I^K / I^K_{30}$ verschiedener Reinmetalle und Legierungen nach Korrekturen (4.1) in Abhängigkeit vom Überspannungsverhältnis U.

Das wichtigste Ergebnis dieser Darstellungen ist, daß die relativen Intensitäten für U > 4 spannungsunabhängig sind.

Die Bremsstrahlungsintensität zeigt mit Annäherung von U an 1 ein stärkeres Anwachsen mit der Ordnungzahl, vor allem für höhere Z-Werte. Das ist verständlich, da mit U gegen 1 das Anregungsvolumen im Target immer näher an die Probenoberfläche rückt, was schließlich dem Grenzfall dünner Folien entspricht. Für diese gilt aber nach Kramers (1923) eine $Z^2$ - Abhängigkeit (2.13) im Gegensatz zur Z-Abhängigkeit (2.12)

bei massiven Proben nach Kulenkampff (1922).
Der Übergangsbereich braucht uns nicht zu interessieren, weil für Mikrosondenanalysen kleinerer Konzentrationen Überspannungswerte $4 < U < 10$ viel wichtiger sind.
Nach dem Herausfallen der Spannungsabhängigkeit können wir $I^K / I^K_{Z_0}$ in den nächsten Bildern 11 - 14 für jeweils eine Wellenlänge allein als Funktion von Z darstellen :



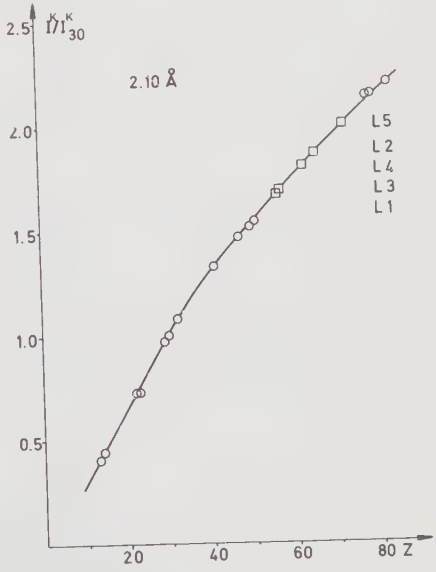
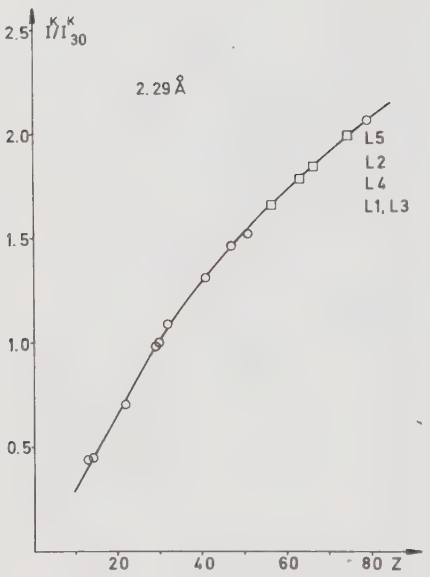




Bild 11 : $\lambda$ = 1.66 Å

Bild 12 : $\lambda$ = 2.10 Å



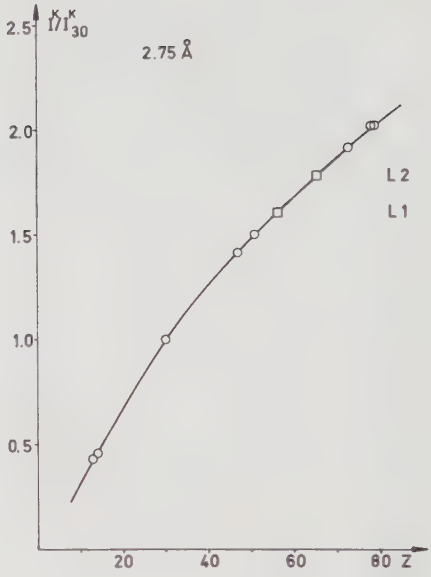




Bild 13 : $\lambda$ = 2.29 Å

Bild 14 : $\lambda$ = 2.75 Å

Bild 11 - 14 : Relative Bremsstrahlungsintensitäten $I^K / I^K_{30}$ verschiedener Reinmetalle und Legierungen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z.

In die Reinmetallkurven der Bilder 11-14 sind die relativen Intensitäten, welche auf den Legierungen gemessen wurden, ebenfalls eingezeichnet.
Dieses Verfahren definiert die mittlere Ordnungszahl $\overline{Z}$ von Legierungen bezüglich der erzeugten Bremsstrahlung.
Die $\overline{Z}$ - Definition für eine Legierung bezüglich einer speziellen physikalischen Eigenschaft I ist nur sinnvoll, wenn folgendes gilt :
Setzt man $\overline{Z}$ in einen analytischen Ausdruck für die Eigen-

schaft $I = f(Z, P_i)$ von Reinelementen, wobei $P_i$ irgendwelche Meßparameter sind, so beschreibt $f(\overline{Z}, P_i)$ auch die Meßergebnisse auf der Legierung.
Da die atomare Konstante Z in die Funktion $f(Z, P_i)$ keine $P_i$ - Abhängigkeit einbringt, darf auch $\overline{Z}$ nicht von irgendwelchen Meßparametern abhängen, damit $f(\overline{Z}, P_i)$ die Meßergebnisse auf Legierungen analog wie auf Reinmetallen beschreibt. Das soll jetzt überprüft werden:
Die Definition über relative Intensitäten ist unabhängig von der Normierung. Man normiert nämlich auf ein beliebiges anderes Element A

$$\frac{I^K}{I_A^K} = \frac{I^K}{I_{30}^K} \quad \frac{I_{30}^K}{I_A^K} \quad , \qquad (4.3)$$

indem man alle Werte $I^K / I_{30}^K$ (einschließlich der relativen Legierungsintensitäten) mit einem festen Faktor für jede Kurve der Bilder 11-14 multipliziert.
Die Definition von $\overline{Z}$ ist im hier interessierenden U-Bereich spannungsunabhängig. Daß sie auch wellenlängenunabhängig ist, wird in Bild 15 gezeigt, wo die aus den Darstellungen 11-14 gewonnenen $\overline{Z}$-Werte gegen die Wellenlänge aufgetragen sind.

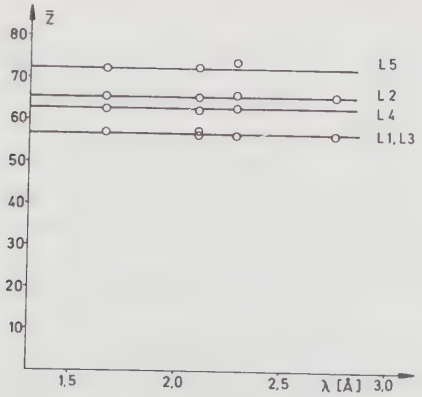



Bild 15 : Auftragung der mittleren Ordnungszahl von Legierungen bzgl. der Bremsstrahlungserzeugung gegen die Wellenlänge

## 4.3. Analytische Auswertung

In diesem Abschnitt werden analytische Ausdrücke für die mittlere Ordnungszahl $\overline{Z}$ bzgl. der Bremsstrahlungsanregung und für die Ordnungszahlabhängigkeit der relativen Intensitäten $I^K / I^K_{30}$ auf empirische Weise hergeleitet. Zur Darstellung der mittleren Ordnungszahl $\overline{Z}$ der binären Legierungen wird der Ansatz

$$\overline{Z}^R = c_1 Z_1^R + c_2 Z_2^R \qquad (4.4)$$

gewählt. Nach der Umformung

$$\overline{Z}^R = (1 - c_2) Z_1^R + c_2 Z_2^R$$

$$= c_2 (Z_2^R - Z_1^R) + Z_1^R$$

läßt sich $c_2$ aus den Ordnungszahlen $\overline{Z}$, $Z_1$ und $Z_2$ berechnen :

$$c_2 = \frac{\overline{Z}^R - Z_1^R}{Z_2^R - Z_1^R} , \qquad (4.5)$$

falls der Exponent R bekannt ist.
Mit einem ähnlichen Ansatz versuchten Philibert et al. (1963) und Büchner (1973) über ein $\overline{Z}$ bzgl. des Probenstroms eine quantitative Analyse.
Mit den verschiedenen experimentell gewonnenen $\overline{Z}$ - Werten(4.2) können nach (4.5) die Gewichtskonzentrationen der Komponente Gold $c^b_{Au}$ berechnet und gegen die bekannten Gewichtsprozente $c_{Au}$ aufgetragen werden.
Dies ist in Bild 16 für die Parameter R = 2, 1, 0.5 und 0.25 geschehen.
$c^b_{Au}$ und $c_{Au}$ sollten sowohl für $Z_1$ = 13 als auch für $Z_1$=29 bei allen Konzentrationen bis auf einen relativen Fehler von etwa 1% zusammenfallen, wenn $\overline{Z}$ hinreichend genau berechnet wird.

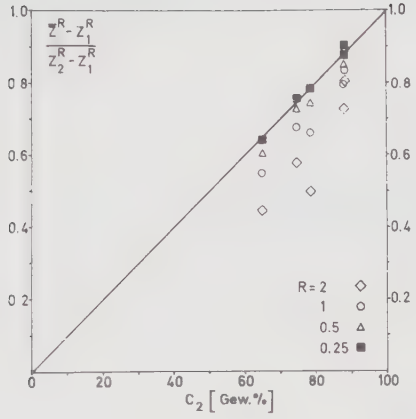



Bild 16 : Auftragung von $(\bar{Z}^R - Z_1^R) / (Z_2^R - Z_1^R)$ gegen $C_2$ zur Ermittlung von R für binäre Legierungen nach Ansatz (4.4)

Es zeigt sich, daß Gleichung (4.4) mit R = 0.25 gut geeignet ist, die mittlere Ordnungszahl der Legierungen bzgl. der Bremsstrahlungserzeugung zu beschreiben:

$$\bar{Z} = (C_1 \cdot Z_1^{0.25} + C_2 Z_2^{0.25})^4 \qquad (4.6)$$

Um einen analytischen Ausdruck für die Ordnungszahlabhängigkeit der Bremsstrahlung von Reinmetallen (Bilder 11-14) zu gewinnen, erfolgt eine Ausgleichsrechnung über alle 133 Einzelmessungen des Wellenlängenbereichs 1.66 Å bis 2.75 Å, die $U > 3.5$ erfüllen.

Das Ergebnis ist eine $\sqrt{Z}$ - Abhängigkeit

$$I^K / I^K_{30} = -0.75 + 0.32\sqrt{Z} \qquad (4.7)$$

Der mittlere quadratische Fehler beträgt für diese Darstellung (4.7) :

$$s_{(4.7)} = 2.8\% \qquad (4.8)$$

Bild 17 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Abweichungen der Meßergebnisse von (4.7).

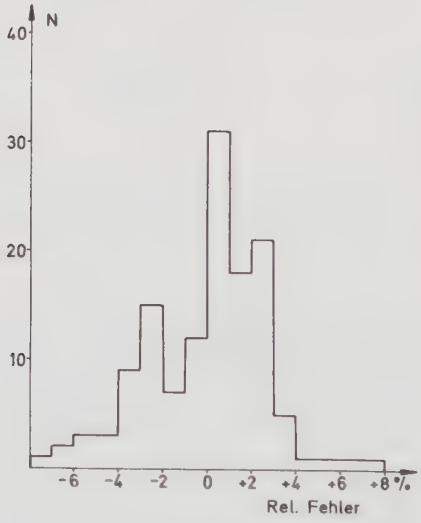



Bild 17 : Häufigkeitsverteilung der prozentualen Abweichungen der Einzelmessungen mit $U > 3.5$ von (4.7)

Man erkennt eine deutliche Unsymmetrie der Fehlerhäufigkeit. Eine Verbesserung der statistischen Verteilung und der Standardabweichung wird erreicht, wenn man die relativ geringe Wellenlängenabhängigkeit der Messergebnisse berücksichtigt :

$$I^K / I^K_{30} = A_o + A_1(\lambda) \cdot Z^{n(\lambda)} \qquad (4.9)$$

mit

$$A_o = -0.75$$
$$A_1 = 0.226 + 0.043 \cdot \lambda\,[\text{Å}]$$
$$n = 0.5800 - 0.0364 \cdot \lambda\,[\text{Å}]$$

Die Standardabweichung erniedrigt sich für (4.9) gegenüber (4.8) um etwa 30% :

$$s_{(4.9)} = 2\% \qquad (4.10)$$

Bild 18 zeigt die Häufigkeitsverteilung der prozentualen Abweichungen der Meßergebnisse von (4.9) :

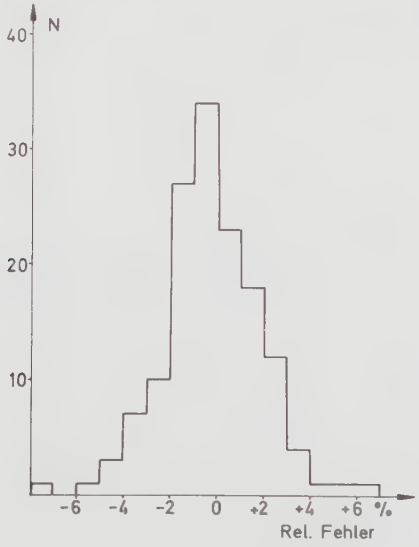



Bild 18 : Häufigkeitsverteilung der prozentualen Abweichungen der Einzelmessungen mit $U > 3.5$ von (4.9)

Die stark verbesserte Symmetrie gegenüber Bild 17 nach Berücksichtigung der Wellenlängenabhängigkeit in (4.9) tritt deutlich in Erscheinung.

Folgerungen aus diesen Messungen für die quantitative Mikroanalyse, sowie Vergleiche zu den Meßergebnissen von Kulenkampff (1922) und den theoretischen Ansätzen zur Beschreibung der Bremsstrahlung massiver Proben werden im nächsten Kapitel diskutiert.

# 5. DISKUSSION

## 5.1. Untergrundbestimmung

### 5.1.1. Geräteunabhängigkeit

Im Rahmen der einführenden Diskussion (2. Kapitel) ergab sich, wie wichtig es ist, die Untergrundermittlung bisheriger Art über experimentelle Wellenlängeninterpolation wegen möglicher Ungenauigkeiten oder wegen des großen Zeitaufwandes dieser Methode durch ein neues Verfahren zu ersetzen oder zumindest zu ergänzen, das den Untergrund über die Z-Abhängigkeit der Bremsstrahlungsintensität berechnet.
Diese Aufgabe ist relativ unabhängig von theoretischen Modellrechnungen gelöst worden. Zwar benötigt man für eine analytische Beschreibung des Bremsstrahlungsuntergrundes eine Absorptionskorrektur, die auf einigen theoretischen Annahmen fußt, doch diese Korrektur ist in erster Linie nur ein mathematisches Hilfsmittel für Glättungszwecke. Sie wird bei der Berechnung des Untergrundes wieder zurückgenommen und beeinflußt so die Genauigkeit der Methode praktisch nicht :

$$I / I_{30} = I^K / K^K_{30} \cdot F_A(30) / F_A(Z) \qquad (5.1)$$

Diese Aussage ist aber zunächst nur für Sonden richtig, die denselben Abnahmewinkel von $\Theta = 52.5^\circ$ und daher dieselben Absorptionsbedingungen haben wie das hier benutzte Gerät.
Es ist daher durchaus wahrscheinlich, daß eine unkorrekte Absorptionskorrektur zu falschen Untergrundaussagen führt, wenn man (5.1) auf eine andere Mikrosonde mit einem viel geringeren Abnahmewinkel von etwa nur $30^\circ$ überträgt.
Deshalb war es unumgänglich, die hier abgeleitete Beziehung an einem anderen Gerät mit solch flachem Abnahmewinkel zu überprüfen.

Dies war möglich, nachdem die neue Meßmethode geräteunabhängige Ergebnisse brachte. Die Anwendbarkeit der Gleichungen (4.9) und (5.1) mit der Absorptionskorrektur nach Philibert (4.1) wurde an einem JEOL-Rasterelektronenmikroskop Typ JSM - U3 überprüft, das den geforderten flachen Abnahmewinkel von 30° besitzt. Als Testmaterial dienten Proben hoher und mittlerer Ordnungszahl : Gold und Silber. Die Überprüfung bei der größten untersuchten Wellenlänge $\lambda$ = 2.75 Å sollte so deutliche Absorptionseffekte und -unterschiede ergeben, daß ein positives Ergebnis auch auf die anderen Elemente und Wellenlängen übertragen werden kann. Leider waren die technischen Möglichkeiten an diesem hauptsächlich für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen ausgelegten Gerät nicht so vorteilhaft für präzise Untergrundbestimmungen wie die der ARL -EMX-SM-Sonde : Der Probenwechsel verzögerte sich durch das jeweils notwendige Herein- und Herausschrauben des Lichtmikroskops, die Strom x Zeit - Integration zur Kompensation von Stromschwankungen entfiel und die kürzere Lebensdauer der Spezialkathoden ließ eine 6-stündige Stabilisierungsdauer nicht ratsam erscheinen. Die Meßergebnisse waren daher erheblich höheren Schwankungen unterworfen, als an dem ARL-Gerät. Schließlich stand nur ein Durchflußzählrohr zur Verfügung, dessen dünnes Fenster (6 µm Mylar-Folie) gestreute Elektronen fast ungehindert durchläßt.
Zur Überprüfung (vgl. 3.3.3.) wurde eine eingebaute Beryllium-Folie von 3-6 µm Stärke in den Strahlengang gebracht. Bei 45 kV lagen die Ergebnisse $I_{Au}/I_{Zn}$ ohne zusätzliche Folie etwa 21% über denen mit Be-Folie, bei 35 kV betrug die Differenz noch 8%.
Erst bei einer auf 25 kV erniedrigten Hochspannung konnte man mit Be-Folie im Strahlengang sicher sein, Fehler durch Elektronenstreustrahlung zu vermeiden.

Bei dieser Spannung wurde dann mit Pulshöhendiskriminierung bei 2.75 Å auf Gold, Silber und Zink gemessen, wo-

bei die deutlichen Schwankungen der Einzelmeßwerte durch die neue Meßmethode (3.3.2.) kontrolliert und durch eine häufige Wiederholung der Meßfolge ausgeglichen werden konnten.

Um eine Varianz der gemittelten Meßwerte von höchstens 1% zu erreichen, wurde 43 bzw. 31 mal abwechselnd je 200 sec auf Zink und Gold bzw. auf Zink und Silber gemessen.

Nach den Absorptionskorrekturen wichen die Kontrollwerte bei $30^{\circ}$ und die Meßergebnisse bei $52.5^{\circ}$ Abnahmewinkel nur um 2% für $I^K_{Au}/I^K_{Zn}$ und um 2.6% für $I^K_{Ag}/I^K_{Zn}$ voneinander ab.

Die festgestellten Unterschiede müssen als zufällig betrachtet werden (Kaiser und Specker, 1956).

Obwohl die relativen Absorptionskorrekturen über 100% bzw. über 40% betrugen, war $F_A(30)/F_A(Z)$ nach (5.1) und (4.1) noch so genau, daß die Ergebnisse dieser Arbeit auch auf andere Sonden mit Abnahmewinkeln bis mindestens $30^{\circ}$ herab angewandt werden können.

5.1.2. Erörterung der Z-Methode zur Untergrundbestimmung

Es wurde bisher vorausgesetzt, daß man den Untergrund eines anderen Metalls nach Messung desjenigen auf Zink $I_{Zn}$ berechnen will. Hierzu verwendet man nach (5.1) :

$$I(Z) = \frac{I^K(Z)}{I^K_{30}} \cdot \frac{F_A(30)}{F_A(Z)} \cdot I_{30} \qquad (5.2)$$

$$= (A_o + A_1(\lambda)\, Z^{n(\lambda)}) \cdot \frac{F_A(30)}{F_A(Z)} \cdot I_{30}$$

mit $A_o$, $A_1(\lambda)$ und $n(\lambda)$ nach (4.9) und $F_A$ nach (4.1). Sollte Zink als Bezugselement bei einer bestimmten Wellenlänge nicht geeignet sein, kann (5.2) auch für ein beliebiges anderes Metall der Ordnungszahl $Z^*$ umge-

schrieben werden :

$$I(Z) = \frac{A_o + A_1(\lambda)\, Z^{n(\lambda)}}{A_o + A_1(\lambda) Z^{*n(\lambda)}} \cdot \frac{F_A(Z^*)}{F_A(Z)} \cdot I(Z^*). \qquad (5.3)$$

Für die Berechnung des Untergrundes einer binären Legierung oder einer ternären Legierung mit sehr geringer Konzentration der dritten Komponente kann ebenfalls von einer Messung auf Zink nach (5.2) oder auf einem beliebigen anderen Referenzelement der Ordnungszahl $Z^*$ nach (5.3) ausgegangen werden; man hat dort lediglich Z durch die mittlere Ordnungszahl $\overline{Z}$ der Legierung nach (4.6) zu ersetzen.

5.1.3. Genauigkeit und Grenzen der Z - Methode

Für die Berechnung des Untergrundes I(Z) aus einem anderen Untergrundwert $I(Z^*)$ nach der neuen Methode (5.3) müssen folgende Fehlerursachen diskutiert werden :

a) Fehler durch $\overline{Z}$ - Mittelung nach (4.6)
b) Fehler durch analytische Formel (4.9)
c) Fehler durch relative Absorptionskorrektur $F_A(Z^*) / F_A(Z)$
d) Fehler durch andere Strahlungsbeiträge zum Untergrund

a) Fehler durch $\overline{Z}$ - Mittelung nach (4.6) :

I.a. wird selten über größere Ordnungszahldifferenzen zu mitteln sein als zwischen 13 (bzw. 29) und 79, für die (4.6) abgeleitet wurde. Daher sollte die dort vorhandene Ungenauigkeit von etwa 1% bei anderen binären Legierungen kaum noch übertroffen werden.
Es ist allerdings davor zu warnen, andere Mittelwertbildungen zu verwenden, auch wenn diese in der Literatur häufig angeboten werden. Bild 19 demonstriert die hieraus entstehenden Fehler in $\overline{Z}$, wenn man für den Ansatz (4.4) andere Exponenten verwendet als R = 0.25 :

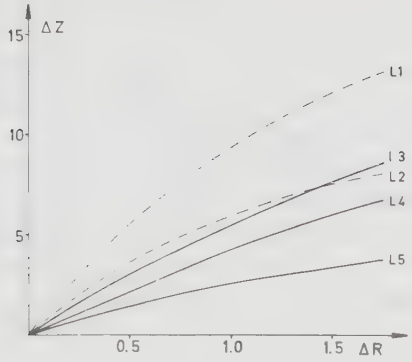



Bild 19 : Fehler in $\overline{Z}$ bei Abweichungen von R = 0.25 für den Ansatz (4.4)

Die z.B. bei Springer (1967) für die Bremsstrahlungsfluoreszenzkorrektur angegebene lineare Mittelung mit R = 1 (d.h. $\Delta R = 0.75$) ergibt für die fünf getesteten Legierungen relative Fehler in $\overline{Z}$ von 3-14%.

b) Fehler durch analytische Formel (4.9) :

Der mittlere quadratische Fehler für die analytische Darstellung aller korrigierten Meßergebnisse $I^K / I^K_{30}$ mit $U > 3.5$ durch (4.9) beträgt 2% (s. 4.10).

Die größten relativen Abweichungen zwischen Formel (4.9) und den Meßwerten bestehen bei den kleinen Ordnungszahlen 13,14 und 22; hier können relative Fehler von 5-6% auftreten. Eventuell empfiehlt sich, bei diesen kleinen Ordnungszahlen eher eine lineare Ordnungszahlabhängigkeit zu verwenden.

Für den großen und wichtigen Bereich der Elemente zwischen Kupfer (Z = 29) und Wismut (Z = 83) ist dagegen eine lineare Berechnung des Bremsstrahlungsuntergrundes völlig ungeeignet, da sie Fehler bis etwa 30% bewirkt. Sehr gut

geeignet für Untergrundberechnungen aus anderen Meßwerten ist in diesem Bereich dagegen (4.9).
Dies sei an Hand der Meßergebnisse bei $\lambda = 1.66$ Å gezeigt. Von jedem der Meßwerte als Referenz ausgehend, werden alle übrigen Fälle nach (5.3) mit (4.9) berechnet und mit den tatsächlichen Meßergebnissen verglichen. Läßt man die Trivialfälle hierbei fort und vermeidet Doppelzählungen, so ergibt sich für die auftretenden relativen Fehler, die in Bild 20 dargestellte Häufigkeitsverteilung.
Hieraus ist zu ersehen, daß (4.9) für diesen Z-Bereich ein sehr gut geeigneter Ausdruck für die Untergrundermittlung nach (5.3) im Rahmen der Meßgenauigkeit von 1% ist.

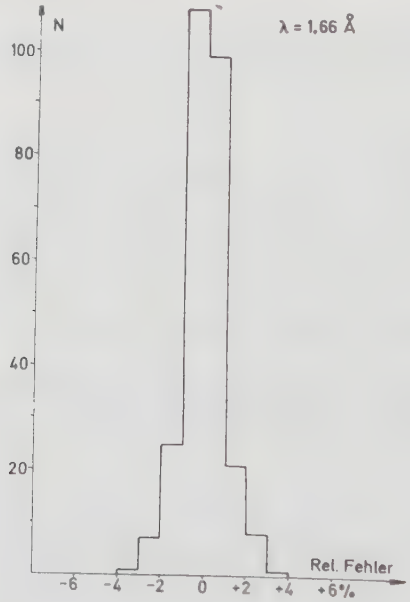



Bild 20 : Häufigkeitsverteilung der relativen Fehler bei Anwendung von (4.9) zur Berechnung sämtlicher Meßwerte mit $U > 3.5$, $\lambda = 1.66$ Å und $30 \leq Z \leq 83$

Diese Art der Überprüfung von (4.9) für die praktische Anwendung der Untergrundbestimmung ist nützlich :

Sind diese Abweichungen der $I^K(Z) / I^K_{30}$ von (4.9) nämlich nicht rein statistisch, kann es vorkommen, daß sich bei der Berechnung des Untergrundes aus einem Referenzuntergrundwert diese systematischen Abweichungen zu einem nicht mehr vertretbaren Gesamtfehler addieren. Aus diesem Grund ist die vereinfachte Formel (4.7) ohne Berücksichtigung der Wellenlängenabhängigkeit für die Untergrundberechnung aus anderen Meßwerten nicht geeignet.

c) Fehler durch relative Absorptionskorrektur $F_A(Z^*)/F_A(Z)$:

Wie bereits ausgeführt wurde (5.1.1.), sollten solche Fehler höchstens dann auftreten, wenn man den hier untersuchten Wellenlängenbereich verläßt oder zu Geräten mit anderen Abnahmewinkeln übergeht. Kontrollmessungen an einer Jeol-Sonde mit dem viel flacheren Abnahmewinkel von nur $30^o$ ergaben jedoch keine Unterschiede der $I^K / I^K_{30}$ zu denjenigen, die an der $52.5^o$ - ARL-Mikrosonde ermittelt worden sind. Die gute lineare Darstellbarkeit der Wellenlängenabhängigkeit der Koeffizienten von (4.9) läßt erwarten, daß zumindest bei nicht zu weit entfernten Wellenlängen vom hier untersuchten Bereich keine größeren Fehler auftreten.
Weitere Überprüfungen sind ohne weiteres möglich; denn die hier verwandte Meßmethode führt erstmals zu Ergebnissen, die an anderen Geräten reproduziert und ergänzt werden können.

d) Fehler durch andere Strahlungsbeiträge zum Untergrund :

Zum Bremsstrahlungsuntergrund können sich andere Strahlungsbeiträge addieren wie Röntgenstreustrahlungen, Elektronen und kosmische Strahlen. Letztgenannte sind i.a. zu vernachlässigen, während der Einfluß der anderen den Anwendungsbereich der Methode einschränken kann.

Bei der ARL-Mikrosonde treten solche Streustrahlungen im Randbereich zwischen 1.2 und 1.5 Å und zwischen 3.4 und 3.7 Å auf. Für die JEOL-Sonde ist der Einbau eines geeigneteren Zählrohrs zu empfehlen, damit rückgestreute Elektronen nicht durch das Zählrohrfenster treten können. Diese Fragen sind für jede Elektronenstrahlmikrosonde und eventuell sogar für jedes Spektrometer gesondert zu prüfen. Einige dazu geeignete Prüfmethoden sind hier dargestellt worden (3.2.4., 3.3.3.).

Für die laufende Fortentwicklung von Mikrosonden sei vorgeschlagen, daß sich die Herstellerfirmen zum Zwecke der höheren Analysengenauigkeit und besseren Nachweisgrenze über den gesamten Wellenlängenbereich diesem Problem mehr widmen als bisher. Abschirmung der Strahlengänge, Be-Filter und elektrostatische oder magnetische Ablenkung der Rückstreuelektronen sind einige Möglichkeiten.

## 5.2. Konsequenzen für die Bremsstrahlungsfluoreszenzkorrektur

Die Bremsstrahlungsfluoreszenzkorrektur ("BFK") berücksichtigt die unterschiedliche indirekte Anregung charakteristischer Strahlung in Meßprobe und Vergleichsstandard durch Bremsstrahlung.

Mißt man etwa eine $K_\alpha$- Strahlung, so gilt für die BFK nach (2.6) :

$$F_F = 1 + \Delta F_F \approx 1 + (I'_{K\alpha F} / I'_{K\alpha})^S - (I'_{K\alpha F} / I'_{K\alpha})^P, \quad (5.4)$$

wobei man Fluoreszenzanregung durch charakteristische Röntgenstrahlen außer Betracht läßt.
Nach Kulenkampff (1922) kann die erzeugte spektrale Bremsstrahlungsintensität durch

$$I_\nu^e \sim (\nu_o - \nu) \cdot Z \qquad (2.12)$$

nach $\nu$- und Z-Abhängigkeit separiert beschrieben werden.

Die Fluoreszenzintensität $I'_{K\alpha F}$ ist proportional der sie anregenden Bremsstrahlung, soweit deren Quantenenergie größer als $E_c$ ist :

$$I'_{K\alpha F} \sim \int_{E_c}^{E_o} I_\nu^e \, d\nu \; . \qquad (5.5)$$

Gegenüber der alten Berechnung (Henoc, 1962; Green, 1962; Reed, 1964) mit $I_\nu^e \sim Z\,(\nu_o - \nu)$ (2.12) soll nun mit (4.7) der Einfluß der neuen Z-Abhängigkeit abgeschätzt werden :

$$f(Z) := \frac{I'^{(alt)}_{K\alpha F}}{I'^{(neu)}_{K\alpha F}} = Z \,/\{30 \cdot (-0.75 + 0.32\sqrt{Z})\} \qquad (5.6)$$

Für binäre Legierungen gilt dann nach (2.21) und (4.6) :

$$f(\overline{Z}) = \frac{c_1 Z_1 + c_2 Z_2}{-22.5 + 9.6 \cdot (c_1 Z_1^{0.25} + c_2 Z_2^{0.25})^2} \qquad (5.7)$$

Die BFK ändert sich dann zu

$$\Delta F_F^{(neu)} = \frac{(I'_{K\alpha F}/I'_{K\alpha})^S_{alt}}{f^S(Z)} - \frac{(I'_{K\alpha F}/I'_{K\alpha})^P_{alt}}{f^P(\overline{Z})} \qquad (5.8)$$

Die Größenordnung dieser Änderung zeigt das Beispiel der Legierung L3 mit 35.24 Gew.% Cu in Au.
Bei Anwendung eines Cu -Standards folgt

$$f^{Cu} = 1$$

$$f^{L3} = 1.22$$

Es muß also bei Verwendung der linearen Ordnungszahlabhängigkeit nach Kulenkampff (1922) mit Fehlern in $\Delta F_F$ von 20 bis 30% gerechnet werden.
Diese wirken sich aber nur mit gut 1% in $F_F$ und damit in c(k) aus, da $|\Delta F_F|$ nach bisherigen Erfahrungen (s.2.2.1.) maximal 0.05 beträgt.

Man kann jedoch noch nicht völlig überblicken, für welchen Wellenlängenbereich die Näherung (4.7) vertretbar ist.

Im übrigen ist die abgeschätzte Änderung von $\Delta F_F$ von gleicher Größenordnung wie die Unsicherheit bzgl. des Proportionalitätsfaktors in (2.12) (Dyson, 1959; Henoc, 1962, 1968; Green et al., 1968), der unmittelbar in $\Delta F_F$ eingeht.

## 5.3. Vergleiche mit theoretischen Berechnungen

Die theoretischen Berechnungen von $I^K / I^K_{30}$ erfolgen mit dem Wirkungsquerschnitt $Q_B$ für Bremsstrahlerzeugung

$$Q_B = Q_B (Z, E, \nu)$$

nach Sommerfeld (1931) in der Darstellung von Kirkpatrick-Wiedmann (1945). Für massive Proben und die hier angewandten Beschleunigungsspannungen mitteln sich Richtungsabhängigkeiten der Photonenemission praktisch völlig heraus, so daß man den mittleren Wirkungsquerschnitt

$$Q_B \sim \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} I_\Theta \cdot d\Omega$$

verwenden kann. $I_\Theta$ ist die bei dünnen Folien beobachtbare Intensität unter dem Winkel $\Theta$ zum Elektronenstrahl.
Mit dem Abbremsgesetz von Bethe (2.19) berechnet man dann die in einem massiven Metall angeregte Intensität $I^K(Z)$ relativ zu der des Zink-Standards :

$$\frac{I^K(Z)}{I^K_{30}} = \frac{30}{Z} \frac{R(Z,E_o)}{R(30,E_o)} \frac{\int_{E_o}^{E_\nu} \frac{Q_B(Z,E,\nu) \cdot E}{\log\{1.166\, E/J(Z)\}}}{\int_{E_o}^{E_\nu} \frac{Q_B(30,E,\nu) \cdot E}{\log\{1.166\, E/J(30)\}}} \qquad (5.10)$$

wobei unterschiedliche Elektronenrückstreuungen durch R berücksichtigt werden (siehe Anhang A2).
Die nach (5.10) berechneten relativen Intensitäten sollen mit den Meßergebnissen verglichen werden. Zuvor ist jedoch zu diskutieren, wie groß J(Z) ist und ob es von der Elektronenenergie abhängt.

5.3.1. Das mittlere Ionisationspotential J(Z)

J(Z) ist das mittlere Ionisationspotential, das man in verschiedenster Darstellung in der Literatur findet, wie Bild 21 zeigt :

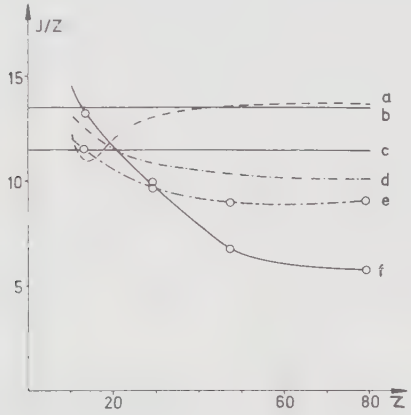



Bild 21 : J/Z [nach Bloch (a), Wilson (b), Duncumb et al. (c), Berger und Seltzer (d), Bakker und Segrè (e), Rauth und Thomas (f)]aufgetragen gegen Z

Bloch (1933) berechnete mit der Thomas-Fermi-Methode, daß J/Z = 13,5 eV für alle Ordnungszahlen ist. Wilson (1941) erhielt aus Messungen über das Eindringen von 4 MeV-Protonen in Aluminium den Wert J/Z = 11.5 eV, der seither

vielfach für alle Z verwendet wird. Andere Autoren geben dagegen eine Z-Abhängigkeit für J/Z an :

$$J/Z = 9.76 + 58.8\ Z^{-1.19} \quad [eV] \qquad (5.11)$$

wird von Berger und Seltzer (1964) empfohlen.
Dieser Ausdruck ist bei Korrekturprogrammen zur Mikroanalyse sehr verbreitet (Colby, 1971).

Duncumb und DaCasa (1967) fanden ihre J/Z - Kurve durch Anpassung der $F_Z$ - Korrektur (s. 2.1.) an Mikrosondenanalysen zahlreicher binärer Systeme bekannter Zusammensetzung.
Schließlich wurden noch J/Z - Werte von Bakker und Segrè bzw. von Rauth und Thomas bei Cosslett (1966) entnommen.

Nach Livingston und Bethe (1937) setzt sich die Bremskraft B im Bethe-Abbremsgesetz (2.18)

$$B = Z \log (1.166\ E/J) \qquad (5.12)$$

aus den Beiträgen der einzelnen Schalen zusammen :
Man kann z.B. die Bremskraft der K-Schale $B_K$ folgendermaßen abspalten :

$$B = B' + B_K \qquad (5.13)$$

wobei $B'$ diejenige der übrigen Elektronen ist, mit

$$B' = (Z - 1.81) \cdot \log (1.166\ E/J') \qquad (5.14)$$

$$B_K = 1.81 \cdot \log (1.166\ E/E_K) \qquad (5.15)$$

$$\log J = (1 - 1.81/Z) \log J' + (1.81/Z) \cdot \log E_K \qquad (5.16)$$

Die bei Cosslett (1966) angegebenen $J'$ -Werte von Rauth und Thomas wurden nach (5.16) in J -Werte umgerechnet.

Sinkt die Energie der abgebremsten Elektronen unter $E_K$, so fällt in der Bremskraft B der Beitrag $B_K$ nach (5.13) fort, so daß nur noch die übrigen Elektronen mit $B'$ abbremsen.
Unterschreitet die Elektronenenergie gerade $E_K$, so sollte man augenblicklich eine Änderung in B erwarten. Tatsächlich vermindert sich B aber zunächst praktisch nicht, da nach (5.15) im Falle $E = E_K$

$$B_K(E_K) = 1.81 \cdot \log(1.166) = 0.28 \qquad (5.17)$$

ist und die relative Änderung der Bremskraft bei B-Werten der Größenordnung $10^2$ vernachlässigbar wird.
Eine Abnahme der Bremskraft findet erst bei weiter absinkender Elektronenenergie statt.
In Bild 22 ist dieses Verhalten von $B_K(E)/(B'(E) + B_K(E))$ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl gezeigt, wobei als Parameter Elektronenenergien bis 5 keV herab eingezeichnet sind.

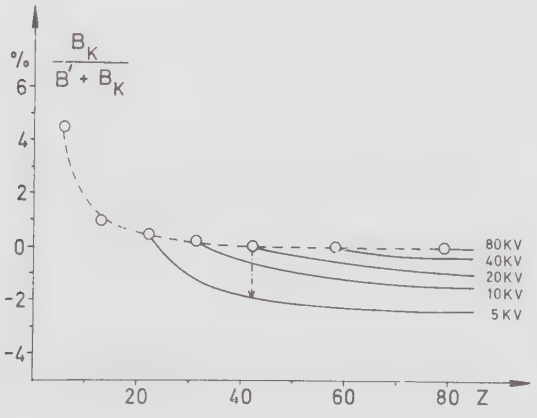



Bild 22 : Relative Bremskraftänderungen $B_K(E) / [B'(E)+B_K(E)]$ bei Absinken der Elektronenenergien unter $E_K$ aufgetragen gegen Z. Parameter sind die Elektronenenergien.

Die prozentualen Fehler bei $E = E_K$ sind für einige Elemente durch Kreise markiert, die durch eine gestrichelte Linie verbunden sind.
Wird z.B. ein Elektron in Molybdän (Z = 42) abgebremst, so fällt bei $E = E_K = 20$ kV der Abbremseffekt durch die K - Elektronen aus. Berücksichtigt man diesen Effekt nicht, treten beim Berechnen der weiteren Abbremsung Fehler auf, die für 5kV - Elektronen etwa 2% betragen, wie der eingezeichnete Pfeil andeutet.
Bei der Berechnung von (5.10) wird bis zu kleinsten Energien von höchstens $E_\nu = 4.5$ keV integriert, so daß die maximal auftretenden Fehler bei etwa 2% liegen. Im Mittel ist dieser Fehler aber i.a. erheblich kleiner.
Entsprechende Effekte durch L-Schalen können bei den untersuchten Elementen und Wellenlängen nur bei Gold auftreten. Diese sollten im Rahmen der sonstigen Unsicherheiten ebenfalls vernachlässigbar sein, so daß J als energieunabhängig angesehen wird.

5.3.2. Numerische Auswertung von(5.10)

Die numerische Auswertung erfolgte daher mit energieunabhängigem J(Z). Die größten Differenzen zwischen Meß- und Rechenergebnissen lagen bei den höchsten Ordnungszahlen, also i.a. bei Z = 79, während die Abweichungen mit Annäherung an Z = 30 wegen der Normierung verschwanden.
Die bestmögliche Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung wurde mit J von Rauth und Thomas erreicht. Dies ist in Bild 23 für die Grenzfälle Z = 79 und $\lambda = 1.66$ Å bzw. $\lambda = 2.75$ Å dargestellt.
Man sieht bei Meß- und Rechenergebnissen das typische Anwachsen der relativen Intensitäten zu kleinen Überspannungsverhältnissen hin, da hier der Grenzfall dünner Filme angenähert wird.
Zwischen Messung und Rechnung besteht teilweise ausgezeichnete Übereinstimmung. Diese ist mit den anderen J(Z) - Werten (a bis e nach Bild 21) bei weitem nicht so gut.

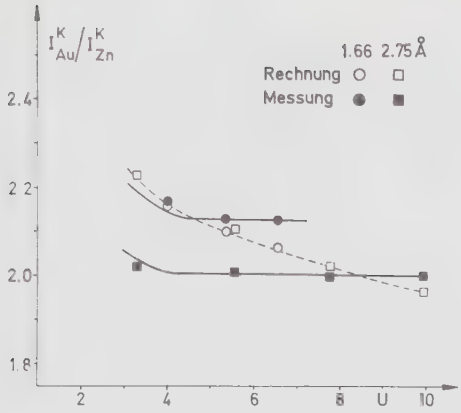



Bild 23 : $I^K_{Au} / I^K_{Zn}$ aufgetragen gegen U. Vergleich der berechneten Werte mit J (Rauth und Thomas) und der gemessenen für 1.66 Å und 2.75 Å.

Während die J/Z - Kurven für kleine Z relativ eng beieinander liegen, unterscheiden sie sich gerade bei Z = 79 erheblich.
Es ergibt sich jetzt eine neue Möglichkeit, J(Z) experimentell für Elektronenabbremsung zu ermitteln. Das "Bloch'sche Gesetz" J/Z = konstant war ein rein theoretisches Ergebnis, das mit diesen Messungen nicht verträglich ist, zumal nach Amrehns Untersuchungen eher eine noch stärkere Z-Abhängigkeit für $Q_B$ besteht als hier nach Sommerfeld benutzt wurde. Die von Berger und Seltzer (1964) empfohlene Beziehung (5.11) zeigt dagegen die richtige Tendenz.
Noch vorhandene Unterschiede zwischen Messung und Rechnung in der Energie- und Wellenlängenabhängigkeit können ebenfalls in Sommerfelds $Q_B$ oder der notwendigen Extrapolation über die Tabelle von Kirkpatrick und Wiedmann (1945) hinaus begründet sein. Ein gewisser Beitrag ist auch noch durch eine geänderte Absorptionskorrektur möglich.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Bei der quantitativen Elektronenstrahlmikroanalyse wird die durch Elektronen angeregte charakteristische Röntgenintensität einer Materialkomponente als Maß für deren Konzentration verwendet.
Bei geringen Gehalten ist die Meßgenauigkeit der charakteristischen Röntgenintensität wesentlich durch die des Bremsstrahlungsuntergrundes bestimmt, der abzuziehen ist.

Bisher ermittelt man den Untergrund durch Verstellen des Spektrometers auf beide Seiten der charakteristischen Linie und Interpolation über diesen Wellenlängenbereich. Bei Legierungen mit mehreren benachbarten Linien wird dieses Verfahren durch einen großen Interpolationsbereich ungenau und für andere Fälle ist es sehr zeitaufwendig.

Die in dieser Arbeit entwickelte neue Methode geht bei unverstelltem Spektrometer von einer Untergrundmessung auf einem beliebigen Metall aus, das bei der Meßwellenlänge keine charakteristische Strahlung emittiert, und berechnet den Untergrund der gerade analysierten Probe über die Abhängigkeit der Bremsstrahlung von der Ordnungszahl Z.
Hierzu ist eine genaue Kenntnis der Ordnungszahlabhängigkeit der Bremsstrahlung von Reinmetallen bei konstantem Elektronenstrahlstrom notwendig. Weiterhin muß man wissen, wie die mittlere Ordnungszahl $\overline{Z}$ einer Legierung bzgl. Bremsstrahlungserzeugung zu berechnen ist.
Die bisher üblichen Annahmen einer linearen Z-Abhängigkeit nach Kulenkampff (1922) oder Kramers (1923), sowie die bei der Bremsstrahlungsfluoreszenzkorrektur benutzte $\overline{Z}$ - Mittelung (Springer, 1967) $\overline{Z} = c_1 Z_1 + c_2 Z_2$ sind zu ungenau für eine solche Untergrundberechnung.
In dieser Arbeit wird für etwa 12 geeignete Reinmetalle bei 4 Wellenlängen des Bereichs 1.66 Å bis 2.75 Å und bei Elektronenenergien bis 50 keV die Z-Abhängigkeit der

Bremsstrahlung gemessen. Als Meßgerät dient eine Elektronenstrahlmikrosonde ARL-EMX-SM mit einem Röntgenstrahlabnahmewinkel von 52.5°.

Obwohl grundsätzlich erst 5-6 Stunden nach Einstellung der Sonde die Messungen begannen, war die Langzeitstabilität des Geräts nicht hoch genug, um bei mehrstündigem Messen die systematischen Fehler hinreichend klein zu halten.
Solche bisher üblichen Untersuchungen an einer Vielzahl von Elementen haben außerdem den Nachteil, daß sie an demselben oder gar einem anderen Gerät nicht reproduzierbar sind, da sich die Bedingungen kaum wiederholen lassen. Einzelmeßwerte sind sogar völlig wertlos.

Reproduzierbare Ergebnisse und eine erhebliche Genauigkeitssteigerung waren erreichbar, indem relativ zu einem Vergleichsstandard gemessen wurde.

Mit Hilfe einer modifizierten Absorptionskorrektur (Hehenkamp und Böcker, 1974) nach Philibert (1963) für charakteristische Röntgenstrahlung konnten Schwankungen der Meßwerte durch Absorptionseffekte völlig geglättet werden, wonach eine analytische Darstellung der Z-Abhängigkeit gelang, die bis auf etwa 1-2% die Meßergebnisse wiedergibt. Es zeigt sich, daß für nicht zu kleine Ordnungszahlen eine $\sqrt{Z}$ - Abhängigkeit besteht, während nur für kleine Ordnungszahlen unter Z = 30 das bisher angenommene lineare Verhalten (Henoc, 1962, 1968; Green, 1962; Springer, 1967) überwiegt. Hier spiegelt sich die Ordnungszahlabhängigkeit des Elektronenrückstreu-Koeffizienten wider. Nach Messungen bei denselben Randbedingungen auf 5 binären Legierungen mit hohen Ordnungszahldifferenzen der Komponenten konnte die mittlere Ordnungszahl einer Legierung bzgl. Bremsstrahlungsanregung definiert werden : $\overline{Z} = (c_1 Z_1^{0.25} + c_2 Z_2^{0.25})^4$, wobei $c_i$ die Gewichtskonzentration bedeutet. Dieses Ergebnis unterscheidet sich in $\overline{Z}$ von der bisher benutzten Beziehung für die untersuchten Fälle um 3 bis 14%.

Mit der ausführlich diskutierten und getesteten neuen Methode kann der Bremsstrahlungsuntergrund von Reinmetallen und binären Legierungen nach Messung auf einer beliebigen geeigneten Referenzprobe bis auf einen Fehler von etwa 2% bestimmt werden.
Diese Ergebnisse wurden durch Messungen an einer JEOL-Sonde mit nur $30^{\circ}$ Abnahmewinkel kontrolliert, so daß eine Anwendung der Methode an anderen Geräten auch möglich ist.

Eine numerische Integration über den Wirkungsquerschnitt für Bremsstrahlung von Sommerfeld (1931) in der Darstellung von Kirkpatrick und Wiedmann (1945) und das Elektronenabbremsgesetz von Bethe (1933) ergibt teilweise ausgezeichnete Übereinstimmung. Hierzu erweist sich das mittlere Ionisationspotential J von Rauth und Thomas (Cosslett, 1966) als am besten geeignet.

## 7. ANHANG

### A1. Praktische Nachweisgrenze $c_{Min,P}$

Geringste Konzentrationen eines Fremdzusatzes in einer Probe gelten als nachweisbar, wenn die auf der Probe gemessene Pulszahl $N_P = I_P t$ mit einer statistischen Sicherheit von 99.7% von der Untergrundpulszahl $N_U = I_U t$ unterscheidbar ist; d.h. nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$I_P t - I_U t \geq 3 \sqrt{\sigma_P^2 + \sigma_U^2}, \qquad (A1.1)$$

wobei $\sigma_P$ und $\sigma_U$ die Standardabweichungen von $N_P$ und $N_U$ sind. Falls $N_P \approx N_U$ ist und rein statistische Fehler vorliegen, gilt

$$\sigma_P = \sigma_U = \sqrt{N_U} = \sqrt{I_U t} \qquad (A1.2)$$

und daher

$$I_P t - I_U t \geq 3 \sqrt{2} \sqrt{I_U t} \qquad (A1.3)$$

Nach Division durch die Pulszahl der charakteristischen Strahlung auf dem Standard $I_S t$ erhält man

$$k_{Min} \geq 3 \sqrt{2} \sqrt{I_U t} \; / \; I_S t \qquad (A1.4)$$

und mit $I_U = I_S \; / \; R_P$ nach (2.9) und $c = k \, F$ folgt (2.10):

$$c_{Min} \geq \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{I_S \, R_P \, t}} \, F. \qquad (2.10)$$

Ist dagegen der Fehler des Untergrundes $\Delta I_U$ größer als der statistische Fehler $\sigma_U$, muß man in (A1.1) $\sigma_U$ durch $\Delta I_U$ ersetzen.
Mit $\sigma_P = \sigma_U = \sqrt{I_U t}$ erhält man

$$I_P t - I_U t = 3 \sqrt{\sigma_U^2 + \Delta I_U^2} = 3 \sqrt{I_U t} \sqrt{1 + (\Delta I_U / \sigma_U)^2}.$$

Nach Division durch $I_S t$ folgt für die praktische Nachweisgrenze $c_{Min,P}$

$$c_{Min,P} = \frac{3}{\sqrt{I_S R_P t}} \sqrt{1 + (\Delta I_U / \sigma_U)^2} \qquad (A1.5)$$

$$c_{Min,P} \approx c_{Min} (1 + 0.5 (\Delta I_U / \sigma_U)^2) / \sqrt{2} \qquad (2.11)$$

## A2. Theoretische Berechnung von $I^K(Z) / I^K(30)$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß beim Vorbeifliegen eines Elektrons der kinetischen Energie E an einem Atomkern der Ladung +Ze ein Photon der Energie $h\nu$ emittiert wird, kann man mit Hilfe eines Wirkungsquerschnitts für Bremsstrahlungserzeugung $Q_B = Q_B(E, \nu, Z)$ beschreiben.
Trifft das Elektron mit der Energie $E_o$ auf ein massives Reinmetall mit N Atomen/$cm^3$, so regt es auf dem Wegelement ds seines Weges durch das Material dieses zur Emission von $dn_\nu$ Bremsstrahlungsquanten der Frequenz $\nu$ an:

$$dn_\nu = N Q_B \, ds$$

Das Elektron kann in der Probe solange diese Quanten erzeugen, bis seine Energie unter $E_\nu = h\nu$ abgefallen ist. Mit $N = \rho N_L / A$ ($N_L$ = Loschmidt'sche Zahl, A = Atomgewicht) folgt daher für die Gesamtzahl der emittierten Quanten:

$$N_\nu = N_L / A \cdot \int_{E_o}^{E_\nu} Q_B \cdot d\varrho s/dE \cdot dE$$

Tatsächlich schießt man $n_e$ Elektronen pro Sekunde in die Probe, von denen ein Teil wieder herausgestreut wird. Den Verlust an Anregung erfaßt die Rückstreukorrektur $R(E_o,Z)$. Die Intensität der gemessenen Strahlung I der Frequenz $\nu$ ergibt sich, wenn man die Zahl der pro Zeiteinheit erzeugten Quanten mit $h\nu$ multipliziert, mit einer Apparaturkonstan-

te K berücksichtigt, daß nur ein gewisser Bruchteil der Strahlung ins Zählrohr gelangt und mit $F_A$ die Absorptionsverluste in der Probe beschreibt:

$$I = K \cdot n_e \cdot N_L/A \cdot R/F_A \cdot \int_{E_c}^{E_0} Q_B \cdot d\sigma_s/dE \cdot dE \qquad (A2.1)$$

Die Rückstreukorrektur R hängt mit dem Rückstreukoeffizienten $\eta$ zusammen, welcher der Bruchteil der auftreffenden Elektronen ist, der zurückgestreut wird. Bild A1 zeigt Messungen von $\eta$

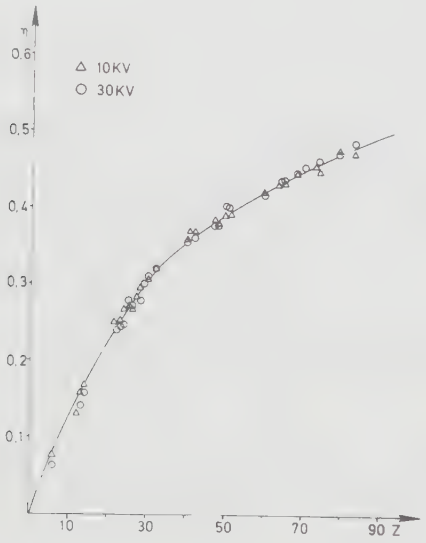



Bild A1 : Bruchteil der rückgestreuten Elektronen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z

Im hier interessierenden Spannungsbereich ist $\eta$ praktisch unabhängig von $E_0$; dies ist bereits vielfach bestätigt worden durch Experimente (s. z.B. Holliday und Sternglass, 1957) Ein einfaches theoretisches Modell von Archard (1961) beschreibt die Ordnungszahlabhängigkeit von $\eta$ recht gut. Hiernach wird das Abknicken der Meßkurve im Ordnungszahlbereich 30 bis 40 durch eine Änderung des Streumechanismus

bewirkt: Übergang von Großwinkel-Einfachstreuung zu Diffusion. Dieses unterschiedliche Streuverhalten der Elektronen spiegelt sich auch eindeutig in der Ordnungszahlabhängigkeit der Röntgenbremsstrahlung wider (s. Bilder 11 bis 14).

$\eta$ wäre identisch mit 1-R, wenn alle rückgestreuten Elektronen noch ihre Energie $E_o$ besäßen. Ihre Energien verteilen sich aber von E = 0 bis E = $E_o$, wobei das Maximum der Verteilung mit wachsender Ordnungszahl an $E_o$ heranrückt.

Nach Webster et al. (1931) berechnet man die Rückstreukorrektur R folgendermaßen:

$$R = 1 - \frac{\int_{W_\nu}^{1} d\eta/dW \cdot \int_{E_\nu}^{WE_o} Q_B \cdot d\rho s/dE \cdot dE \cdot dW}{\int_{E}^{E_o} Q_B \cdot d\rho s/dE \cdot dE} \qquad (A2.2)$$

Die neue Variable W = E / $E_o$ wird verwandt, weil die Meßergebnisse von Kulenkampff und Spyra (1954) oder von Bishop (1966) zeigen, daß die Energieverteilung der rückgestreuten Elektronen praktisch nur von W - nicht dagegen von $E_o$ - abhängt.

Mit dem Abbremsgesetz von Bethe (2.18) folgt aus (A2.1)

$$I = K \cdot n_e \cdot N_L \cdot R/F_A \cdot \int_{E_o}^{E_\nu} \frac{Q_B \cdot E \cdot dE}{Z \cdot \log(1.166E/J)} \qquad (A2.3)$$

Das gemessene Intensitätsverhältnis läßt sich also berechnen mit

$$\frac{I^K(Z)}{I^K(30)} = \frac{I(Z) \cdot F_A(Z)}{I(30) \cdot F_A(30)}$$

$$= \frac{30 \cdot R(E_o, \nu, Z)}{Z \cdot R(E_o, \nu, 30)} \frac{\int_{E_o}^{E_\nu} \frac{Q_B(E, \nu, Z) \cdot E \cdot dE}{\log(1.166E/J(Z))}}{\int_{E_o}^{E_\nu} \frac{Q_B(E, \nu, 30) \cdot E \cdot dE}{\log(1.166E/J(30))}}$$

Die Rückstreukorrektur R ist praktisch unabhängig davon, welche der üblichen J(Z)-Beziehungen man verwendet (Duncumb und Reed, 1968); dies haben eigene Rechnugen für die Rückstreukorrektur bei Bremsstrahlungsanregung bestätigt. Außerdem ist R auch bis auf eine Abweichung von etwa 1% unabhängig davon, ob man $Q_B$ nach Kramers (1923) oder nach Sommerfeld - Kirkpatrick (1945) benutzt. Wir gehen daher von den bereits veröffentlichten Ergebnissen, die mit $Q_B$-Sommerfeld berechnet wurden (Rao-Sahib und Wittry, 1972), aus.

## 8. LITERATURVERZEICHNIS


Amrehn, H., Zeitschrift für Physik, 144, 529, 1956.

Archard, G.D., J. Appl. Phys., 32, 1505, 1961.

Baumgartl, S., H.E. Bühler und J. Dittmann, Mikrochim. Acta (Wien), Suppl. IV, 28, 1970.

Beaman, D.A., J.A. Isasi, H.K. Birnbaum und R. Lewis, J.Phys.E, 5, 767, 1972.

Belk, J.A., Design of microanalysers, in: Electron Microscopy and Microanalysis of Metals, (Ed.J.A.Belk und A.L. Davies), Elsevier Publ., Amsterdam etc., 1968.

Berger, M.J. und S.M. Seltzer, in : Studies of Penetration of Charged Particles in Matter : Nat.Res. Council Publ. 1133, Washington, Academy of Sciences, S. 205, 1964.

Bethe, H.A., Handb. d. Phys., 24, 519, Springer-Verlag, Berlin, 1933.

Bethe, H.A. und J. Ashkin, Experimental Nuclear Physics, John Wiley, New York, 1953.

Birks, L.S., Electron Probe Microanalysis, Wiley-Interscience, New York, 2.ed., 1971.

Bishop, H.E., in : Castaing et al. (1966), S. 153.

Bloch, F., Zeit. Phys., 81, 363, 1933.

Bohr, N., Phil. Mag., 25, 10, 1913.

Büchner, A.R., Arch. Eisenhüttenwes., 44, 143, 1973.

Castaing, R., Ph. D. thesis, Université de Paris, 1951.

Castaing, R. und A. Guinier, Electron Microscope, Proc. Delft Conf., (1949), S. 60.

Castaing, R., P. Deschamps und J. Philibert, eds., Optique des Rayons X et Microanalyse, Hermann, Paris 1966.

Colby , J.W., MAGIC- A computer program for quantitative electron microprobe analysis, Bell Telephone Lab., Allentown, Penns., USA, 1971.

Cosslett, V.E., in : Castaing et al., S. 89, 1966.

Criss, J.W. und L.S. Birks, in : McKinley, Heinrich, Wittry, S. 217, 1966.

Duncumb, P. und P.K. Shields, in : Mc Kinley et al., S. 284,1966.

Duncumb, P. und C. Da Casa, Paper presented at Conf. on Electron Probe Microanalysis, London, 1967.

Duncumb, P. und S.J.B. Reed, in : Heinrich (1966), S. 133.

Duncumb, P., Shields-Mason,P.K. und C. Da Casa, in : Möllenstedt und Gaukler (1969), S. 146.

Dyson, N.A., Proc. Phys. Soc. 73, 924, 1959.

Fuchs, R. und H. Kulenkampff, Z.f. Physik, 137, 583, 1954.

Green, M., Ph.D. thesis, University of Cambridge, 1962.

Green, M. und Cosslett, V.E., J. Phys. D, 1, 425, 1968.

Hehenkamp, Th. und J. Böcker, in : Preuss (1973), S. 57.

Hehenkamp, Th. und J. Böcker, Mikrochimica Acta (Wien), Suppl.V, 29, 1974.

Heinrich, K.F.J., in : T.D. Mc Kinley et al. (1966), S. 296.

Heinrich, K.F.J., Paper presented at 2nd Nat. Conf. on Electron Microprobe Analysis, Boston, 1967.

Heinrich, K.F.J., Quantitat. Electron Probe Microanalysis : Nat. Bur. Stands. Spec. Publ. 298, Washington, US Department of Commerce, 1968.

Heinrich, K.F.J., Mikrochimica Acta (Wien), Suppl. IV, 252, 1970.

Heinrich, K.F.J., D.Vieth und H. Yakowitz, Adv. X-ray Anal.,9, 208, 1966.

Hendricks, R.W., Rev. Sci. Instr., 40, 1216, 1969.

Henoc, J., Ph.D. thesis, Université de Paris, 1962.

Henoc, J., in : Heinrich (1968), S. 197.

Holliday, J.E. und E.J. Sternglass, J. Appl. Phys. 28, 1189, 1957.

Johannson , T. , Naturwissenschaften, 20, 758, 1932.

Kaiser, H. und H. Specker, Z. anal. Chem. 149, 46-66, 1956.

Kirkpatrick, P. und L. Wiedmann, Phys. Rev. 67, 321, 1945.

Kohlrausch, F., Praktische Physik, Bd. 1, B.G. Teubner, Stuttgart, 22. Aufl., 1968.

Kramers, H.A., Philos. Mag., 46, 836, 1923.

Kulenkampff, H., Ann. Phys. (Leipzig) 69, 548, 1922.

Kulenkampff, H. und W. Spyra, Zeit. Phys. 137, 416, 1954.

Kulenkampff, H. und L. Schmidt, Ann. Phys. (5), 43, 494, 1943.

Livingston, H.S. und H.A. Bethe, Rev. Mod. Phys. 9, 245, 1937.

Mc Kinley, K.F.J.Heinrich und D.B. Wittry, The Electron Microprobe, Wiley, New York, 1966.

Möllenstedt, G. und Gaukler, K.H., eds., 5th Int. Congr. on X-ray Optics and Microanalysis (Berlin: Springer), 1969.

Moseley, H.G.J., Phil. Mag., 26, 1024, 1913.

Moseley, H.G.J., Phil. Mag., 27, 703, 1914.

Pattee, H.H., V.E. Cosslett und A. Engström, X-ray Optics and X-ray Microanalysis, Academic Press, New York, 1963.

Philibert, J., in : Pattee et al., S. 379, 1963.

Philibert, J. und E. Weinryb, in : Pattee et al., S. 451, 1963.

Preuß, E., Der Massenabsorptionskoeffizient für Röntgenstrahlung, KFA Jülich, Jül-856-TP, 1972.

Preuß, E., ed., Quantitative Analysis with Electron Microprobes and Secondary Ion Mass. Spectrometry, 1973.

Rao-Sahib, T.S. und D.B. Wittry, in : Shinoda et al., S. 131,1972.

Rao-Sahib, T.S. und D.B. Wittry, J. Appl. Phys.(45), 11, 5060,1974.

Reed, S.J.B., Ph. D. thesis, University of Cambridge, 1964.

Reed, S.J.B., Electron Microprobe Analysis, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1975.

Sauter, F., Ann. Physik,18, 486, 1933.

Shinoda, G., K. Kohra und T. Ichinokawa, eds., Proc. 6th Int. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis, Tokyo, Univ. Press, 1972.

Sommerfeld, A., Ann. d. Physik (5), 11, 257, 1931.

Springer, G. und Rosner, B., in : Möllenstedt und Gaukler, S. 170, 1969.

Springer, G., N. Jb. Miner. Abh., 106(3), 241, 1967.

Terrill, H.M., Phys. Rev., 21, 476, 1923.

Ware, N.G. und S.J.B. Reed, J. Phys. E, 6, 286, 1973.

Webster, D.L., H. Clark und W.W. Hansen, Phys.Rev. 37, 115, 1931.

Weinstock, R., Phys. Rev.,61, 584, 1942.

Whiddington, R., Proc. R. Soc.,A86, 360, 1912.

Whiddington, R., Proc. R. Soc.,A89, 554, 1914.

Wilson, R.R., Phys.Rev.,60, 749, 1941.

Diese Arbeit wurde im Institut für Metallphysik der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof.Dr.Th.Hehenkamp, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Herrn Prof.Dr.P.Haasen gilt mein Dank für die Bereitstellung von wissenschaftlichen und technischen Hilfsmitteln.

Herrn Chakraborty danke ich für seine Unterstützung bei der Probenpräparation und der Anfertigung der Zeichnungen.

Herrn Dipl.-Ing. U. Anemüller, wiss. Assistent am Institut für Werkstoffkunde der Technischen Hochschule Hannover, gilt mein Dank für seine freundliche Hilfe bei einigen Kontrollmessungen.

Die Computerrechnungen erfolgten an der Rechenanlage der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung in Göttingen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch Personal- und Sachmittel.

Lebenslauf

Am 9. Juli 1941 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Erich Böcker und seiner Frau Liselotte, geb. Schröder in Wuppertal geboren.
Seit 1967 bin ich mit der Volksschullehrerin Edith Böcker, geb. Hennig, verheiratet. Wir haben zwei Söhne.

Von 1947 bis 1952 besuchte ich in Wuppertal und Velbert die Volksschule und danach - ebenfalls in Velbert - das Neusprachliche Gymnasium bis zum Abitur im Jahre 1961.

Nach einer längeren Erkrankung studierte ich vom Sommersemester 1962 bis zum Wintersemester 1970/71 an der Westfälischen-Wilhelms-Universität Münster Physik.

Vom Wintersemester 1967/68 bis zum Diplom fertigte ich im Institut für Metallforschung der Universität Münster unter der Anleitung von Dr. Th. Hehenkamp eine experimentelle Diplomarbeit an ; deren Thema lautete: "Elektrotransport und Diffusion von Antimon in Silber".

Seit 1971 arbeite ich in der Abteilung Metallkunde des Instituts für Metallphysik der Georg-August-Universität Göttingen bei Prof. Dr. Th. Hehenkamp über Fragen der quantitativen Elektronenstrahlmikroanalyse.

Seit Oktober 1973 bin ich dort wiss. Assistent.